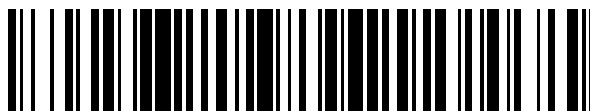


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 506**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/38**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2016** E 16168623 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** EP 3241805

54 Título: **Método y aparato para producir un producto que contiene hidrógeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SALOWAY, SIMON CRAIG**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 686 506 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método y aparato para producir un producto que contiene hidrógeno

5 **Antecedentes**

La presente invención se refiere a un proceso para la reforma de metano e hidrocarburos superiores para producir un producto de gas de síntesis (syngas) y/o un producto de hidrógeno. Un producto de gas de síntesis es un producto que comprende principalmente CO y H<sub>2</sub>. Los hidrocarburos reformados se pueden hacer reaccionar adicionalmente en uno o más reactores de desplazamiento para formar H<sub>2</sub> adicional en la corriente de proceso y separarse en una unidad de separación, tal como una unidad de adsorción por oscilación de presión, para formar un producto de H<sub>2</sub>.

El gas de síntesis se utiliza convencionalmente para producir productos de gas de síntesis tales como crudo sintético, o se reforma más para formar productos intermedios o finales, por ejemplo base lubricante, lubricantes, grasas, medio combustibles destilados, diésel, combustibles de aviación y propulsión de alquilbencenos lineales, gasolina, y otros productos químicos, es decir, disolventes normal- e isoparafínicos. El gas de síntesis se puede utilizar también para producir uno o más compuestos oxigenados, por ejemplo, éteres y/o alcoholes.

El gas de síntesis (incluido el hidrógeno) se puede producir a partir de materias primas que contienen metano por cualquier número de reactores de generación de gas de síntesis primario. Por ejemplo, el gas de síntesis se puede producir en un reformador de metano con vapor (SMR), un reactor endotérmico donde la reacción se realiza ya sea en reactores de intercambio de calor, o por otros medios, donde el calor sustancial se puede transferir al fluido de reacción, como en el caso del reformado autotérmico (ATR), donde una porción de la materia prima se quema en el interior del reactor para proporcionar calor al reformado con vapor o bien posteriormente o en la misma ubicación que la combustión. El método y aparato para la producción de hidrógeno donde la alimentación del pre-reformador y el efluente del pre-reformador se calientan en intercambiadores de calor dispuestos en el horno del reformador se divulgan en los documentos US 2009/0094894 A1, US 2009/0232729 A1, WO 2012/057922 A1, EP 2 876 079 A1 y en A.J. Winsper *et al.* "Uso de materia prima de butano en una planta de hidrógeno", Gas, 2007.

Diversas materias primas se pueden utilizar para producir gas de síntesis y la industria desea la capacidad de procesar múltiples materias primas. La industria desea la flexibilidad para cambiar entre diversas materias primas de hidrocarburos, tales como gas natural, gas de petróleo licuado (LPG), nafta, o mezclas de los mismos, debido a cambios en la disponibilidad y el coste relativo de cada materia prima de hidrocarburo. La industria desea la capacidad de cambiar de una materia prima a otra durante la operación sin necesidad de apagar el reactor. Por ejemplo, un productor de gas de síntesis puede desear utilizar gas natural durante 6 meses, nafta durante 3 meses, y luego una mezcla de gas natural y nafta durante 2 meses. La industria desea poder procesar cualquier materia prima de hidrocarburo disponible, mientras que se mantiene una alta eficacia de energía, evitando el sobrecalentamiento, y evitando la formación de carbono en el reactor de gas de síntesis primario.

Además de poder procesar múltiples materias primas, la industria desea poder procesar una materia prima donde la composición, particularmente la concentración de hidrocarburos C<sub>2+</sub> en la materia prima, varía con el tiempo. Por ejemplo, el gas de síntesis puede producirse a partir de un gas residual de refinería donde la concentración Hidrocarburo de C<sub>2+</sub> varía del 2 % en volumen al 15 % en volumen dependiendo de la operación de la refinería.

Si la materia prima contiene hidrocarburos superiores al metano, es decir, hidrocarburos que tienen 2 o más átomos de carbono (Hidrocarburo de C<sub>2+</sub>) se utilizan en el proceso de reformado, se incrementa el riesgo de desactivación del catalizador por deposición de carbono en el reactor de generación de gas de síntesis primario. La industria desea evitar la formación de carbono en el reactor de generación de gas de síntesis.

Con el fin de reducir el riesgo de deposición de carbono en los procesos de producción del reactor de generación de gas de síntesis primario, el hidrógeno y el gas de síntesis pueden emplear al menos un reactor catalítico antes del reactor de generación de gas de síntesis primario donde el reactor catalítico se hace funcionar en condiciones menos propensas a craqueo de hidrocarburos que el reactor de generación de gas de síntesis primario. Estos reactores situados antes que los reactores de generación de gas de síntesis primario se denominan pre-reformadores. Los pre-reformadores se pueden operar adiabáticamente o calentarse por convección mediante una transferencia de calor indirecta con productos o gases de combustión desde el reactor de generación de gas de síntesis primario.

Un pre-reformador puede proporcionar varios beneficios. Un pre-reformador puede mejorar la eficacia energética del proceso de reformado en general (por ejemplo, permitiendo una relación molar más baja de vapor a carbono para la alimentación), reducir el coste de capital del reformador primario, permitir mayores temperaturas de precalentamiento en el reformador primario sin formación de carbono sobre el catalizador en los tubos del reformador que contienen el catalizador, y reducir la producción de vapor involuntaria.

En los procesos de producción de hidrógeno y gas de síntesis que emplean pre-reformadores y reformadores de metano con vapor, la materia prima de hidrocarburo se puede mezclar con hidrógeno para una corriente resultante que tiene un % de hidrógeno de 1 a 5 moles, y posteriormente se somete a un pretratamiento de hidrodesulfuración (HDS) para eliminar el azufre. La materia prima de hidrocarburo se puede tratar también para eliminar olefinas en un reactor de hidrogenación. En el caso de que H<sub>2</sub> esté presente en la materia prima, H<sub>2</sub> adicional no se podría añadir.

Para el reformado con vapor de naftas pesadas, concentraciones de hidrógeno tan altas como aproximadamente 50 % en moles de H<sub>2</sub> son conocidas cuando la mezcla se pre-trata posteriormente en una unidad de hidrodesulfuración y/o en un reactor de hidrogenación. Concentraciones de hidrógeno incluso más altas son posibles dependiendo de la materia prima suministrada.

La materia prima, después del pre-tratamiento, se combina con vapor recalentado para formar "alimentación mixta" con una relación molar de vapor a carbono prescrita. La relación molar de vapor a carbono, S/C, es la relación de la tasa de flujo molar de vapor en la alimentación mixta con respecto a la tasa de flujo molar de carbono basado en hidrocarburos en la alimentación mixta. La "relación molar de vapor a carbono" es una expresión convencional utilizada en la técnica.

La relación molar de vapor a carbono para el metano reformado con vapor de gas natural varía normalmente de 2 a 5, pero puede ser tan bajo como 1,5. La relación molar de vapor a carbono es generalmente más alta para el metano reformado con vapor de la materia prima que contiene una mayor cantidad de hidrocarburos superiores, por ejemplo, propano, butano, mezclas de propano/butano, y nafta.

Las tasas de flujo de vapor más altas se utilizan para suprimir la formación de carbono y mejorar la reacción de reformado de vapor. Sin embargo, las relaciones molares de vapor a carbono más altas disminuyen desventajosamente la eficacia energética del proceso de reformado. La industria desea mejorar la eficacia energética de los sistemas de reformado de hidrocarburo con vapor.

Si bien hay beneficios significativos cuando se utiliza un pre-reformador, se sabe que cuando la alimentación al pre-reformador contiene una cantidad significativa de hidrocarburos superiores, como por ejemplo cuando nafta se utiliza para formar la alimentación, la reacción en el pre-reformador es exotérmica, mientras que cuando la alimentación al pre-reformador contiene pocos hidrocarburos superiores, como por ejemplo cuando se utiliza gas natural para formar la alimentación al pre-reformador, la reacción en el pre-reformador es endotérmica.

Cuando el procesamiento de los alimentos da como resultado una reacción exotérmica en el pre-reformador hay un riesgo de sobrecalentamiento de los serpentines de calentamiento aguas abajo, de sobrecalentamiento a la entrada del reactor (reformador), de sobrecalentamiento del reactor (reformador), y de agrietamiento de la alimentación formando de ese modo carbono sólido. Vapor adicional se puede añadir a la alimentación para reducir el riesgo de sobrecalentamiento y la formación de sólido, pero esto reduce la eficacia del proceso en general.

La industria desea evitar el sobrecalentamiento del reactor pre-reformador mientras se mantiene una alta eficacia energética.

### Breve resumen

La presente invención se refiere a un proceso de reformado de hidrocarburos con vapor que utiliza un pre-reformador.

Hay varios aspectos de la invención como se describe a continuación. A continuación, los aspectos específicos de la invención se describen a continuación. Los números de referencia y expresiones expuestas en paréntesis se refieren a una realización ejemplar que se explica más adelante con referencia a la Figura. Los números de referencia y expresiones son, sin embargo, solo ilustrativos y no limitan el aspecto a cualquier componente o característica específica de la realización ejemplar. Los aspectos se pueden formular como reivindicaciones en las que los números de referencia y expresiones establecidas en paréntesis se omiten o reemplazan por otras según sea apropiado.

Aspecto 1. Un aparato para producir un producto que contiene hidrógeno, comprendiendo el aparato:

un reactor (141) que contiene el catalizador que tiene una entrada y una salida, la entrada para recibir una alimentación (80), la salida para descargar un efluente (81) formado a partir de la alimentación (80);

un horno (201) del reformador que comprende una sección de combustión (203) y una sección (204) del intercambiador de calor, conteniendo la sección de combustión (203) una pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador dispuestos operativamente para recibir al menos una porción del efluente (81) descargado desde el reactor (141) que contiene el catalizador, conteniendo la sección (204) del intercambiador de calor una pluralidad de intercambiadores de calor, la sección (204) del intercambiador de calor dispuesta

operativamente para recibir un producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);

5 un primer intercambiador de calor (205) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar una mezcla de gases reactantes (73) mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100); y

10 un intercambiador de calor (302) que tiene una entrada y una salida, el intercambiador de calor (302) configurado operativamente para proporcionar el enfriamiento bajo demanda de al menos una fracción de la mezcla de gases reactantes (73) desde el primer intercambiador (205) y descargue el al menos una fracción de la mezcla de gases reactantes (73) como un efluente (76) desde la salida del intercambiador de calor (302), donde la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción del efluente (76) desde la salida del intercambiador de calor (302) como al menos una porción de la alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador.

15 Aspecto 2. El aparato del aspecto 1, comprendiendo además el aparato:

un conducto de derivación (21); y

20 una o más válvulas (27, 28), pudiendo la una o más válvulas (27, 28) dirigir fracciones separadas de la mezcla de gases reactantes (73) del primer intercambiador de calor (205) al intercambiador de calor (302) y al conducto de derivación (21);

25 en el que el intercambiador de calor (302) se configura operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes (73) que pasa a través del intercambiador de calor (302) proporcionando así un enfriamiento bajo demanda; y

30 en el que el conducto de derivación (21) se dispone operativamente para dirigir cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes (73) que pasa a través del conducto de derivación (21) a la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una segunda porción de la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador sin hacer pasar esa fracción de la mezcla de gases reactantes (73) a través del intercambiador de calor (302).

Aspecto 3. El aparato del aspecto 2 que comprende además:

35 al menos uno de (i) un sensor de temperatura (23) dispuesto operativamente para medir las temperaturas que se pueden relacionar con las temperaturas del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador y proporcionar señales en respuesta a las mismas, y (ii) una unidad de medición de composición dispuesta operativamente para medir las composiciones que se pueden relacionar con las composiciones de la mezcla de gases reactantes (73) y proporcionar señales en respuesta a las mismas; y

40 un controlador (900) operativamente configurado para recibir las señales del al menos uno del sensor de temperatura (23) y la unidad de medición de composición, el controlador (900) configurado operativamente para generar señales de control en respuesta a la recepción de las señales;

45 en el que la una o más válvulas (27, 28) se configuran operativamente para recibir las señales de control generadas por el controlador (900) y responder a las señales de control desde el controlador (900).

Aspecto 4. El aparato del aspecto 2 o del aspecto 3 que comprende además:

50 un segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor configurados operativamente para recibir esa fracción de la mezcla de gases reactantes (73) que ha pasado a través del conducto de derivación (21) y calentar esa fracción de la mezcla de gases reactantes que se hace pasar a través del conducto de derivación (21) mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor donde la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción de esa fracción de la mezcla de gases reactantes (73) que se hace pasar a través del conducto de derivación (21) después de que al menos una porción de esa fracción de la mezcla de gases reactantes (73) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

60 Aspecto 5. El aparato del aspecto anterior en el que:

65 el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar la al menos una porción del efluente (76) descargado de la salida del intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) donde la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir la al menos una porción del efluente (76) desde la salida del intercambiador de calor (302) después de que la al menos una porción del efluente (76) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de

combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

Aspecto 6. El aparato de uno cualquiera de los aspectos 1 a 3 que comprende además:

un segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar la al menos una porción del efluente (76) descargada de la salida de la intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) donde la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir la al menos una porción del efluente (76) desde la salida de la intercambiador de calor (302) después de que la al menos una porción del efluente (76) se caliente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

Aspecto 7. El aparato de uno cualquiera de los aspectos precedentes en el que el intercambiador de calor (302) se configura operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes (73) que se hace pasar a través del intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación (127) de la caldera y/o una corriente de materia prima.

Aspecto 8. El aparato del aspecto anterior, que comprende además un tambor de vapor (782) donde el tambor de vapor (782) se dispone operativamente para recibir el agua de alimentación (127) de la caldera del intercambiador de calor (302).

Aspecto 9. El aparato de uno cualquiera de los aspectos de 4 a 8 que comprende además: un tercer intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar la al menos una porción del efluente (81) descargado del reactor (141) que contiene el catalizador mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100), donde la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador se disponen operativamente para recibir la al menos una porción del efluente (81) descargado desde el reactor (141) que contiene el catalizador después de que la al menos una porción del efluente (81) se caliente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el tercer intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

Aspecto 10. El aparato de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además: una unidad de adsorción por oscilación de presión (501) dispuesta operativamente para recibir al menos una porción de un reformado (25) descargado de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, el reformado (25) formado a partir de la al menos una porción del efluente (81) descargado del reactor (141) que contiene el catalizador, la unidad de adsorción por oscilación de presión (501) configurada operativamente para separar la al menos una porción del reformado (25) para formar un producto de gas de hidrógeno (30) y una sub-producto de gas (36) de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

Aspecto 11. Un proceso para producir un producto que contiene hidrógeno,

en el que durante un primer periodo de tiempo, el procedimiento comprende:

calentar una primera mezcla de gases reactantes (73) que comprende vapor y un primer grupo de los hidrocarburos;

hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) después del calentamiento a un intercambiador de calor (302) enfriando de este modo la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) en el intercambiador de calor (302), la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) se hacen pasar al intercambiador de calor (302) que tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,HX}$ ;

hacer pasar una segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes (73) después del calentamiento a un conducto de derivación (21) que no se hace pasar por el intercambiador de calor (302), la segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes (73) que tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,BP}$ , donde  $M_{1,BP}$  es cero cuando nada de la primera mezcla de gases reactantes (73) se hace pasar al conducto de derivación (21);

hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador, teniendo la alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador una tasa de flujo másico,  $M_{1,T}$ , hacer reaccionar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) en el reactor (141) que contiene el catalizador (disminuyendo así la cantidad de hidrocarburos de C2+ en la primera mezcla de gases reactantes (73)), y eliminando un efluente (81) (que contiene una cantidad disminuida de hidrocarburos de C2+ en comparación con la primera mezcla de gases reactantes (73)) formado a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) del reactor

(141) que contiene el catalizador;

5 hacer pasar al menos una porción del efluente (81) (formado durante el primer período de tiempo de la al menos la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73)) del reactor (141) que contiene el catalizador a un horno (201) del reformador, presentando la al menos una porción del efluente (81) (formado durante el primer período de tiempo) en una pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en el horno (201) del reformador como una mezcla de gases de alimentación (15) del reformador, hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador en una reacción de reformado en condiciones de reacción eficaces para formar un reformado (25) que comprende  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $H_2O$ , y retirar el reformado (25) (formado durante el primer periodo de tiempo) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador;

10 someter a combustión una primera cantidad de combustible (35, 36) con una primera cantidad de gas oxidante (99) en una sección de combustión (203) del horno (201) del reformador externo a la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en condiciones eficaces para quemar el combustible (35, 36) para formar una primera cantidad de producto de gas de combustión (100) y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador dentro de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, y retirar la primera cantidad de producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);

20 en el que durante un segundo período de tiempo, el proceso comprende:

25 calentar una segunda mezcla de gases reactantes (73') que comprende vapor y un segundo grupo de hidrocarburos;

30 hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') después del calentamiento a través del conducto de derivación (21) que no se hace pasar por el intercambiador de calor (302), la primera fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,BP}$ ;

35 hacer pasar una segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes (73') después del calentamiento al intercambiador de calor (302), teniendo la segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes (73') una tasa de flujo másico,  $M_{2,HX}$ , donde  $M_{2,HX}$  es cero cuando nada de la segunda mezcla de gases reactantes (73') se hace pasar al intercambiador de calor (302), donde la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') se enfría en el intercambiador de calor (302) si la segunda fracción se hace pasar al intercambiador de calor (302);

40 hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador (durante el segundo periodo de tiempo), la alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,T}$ , hacer reaccionar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') en el reactor (141) que contiene el catalizador, y retirar un efluente (81) formado a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del reactor (141) que contiene el catalizador;

45 hacer pasar al menos una porción del efluente (81) (formado durante el segundo periodo de tiempo) del reactor (141) que contiene el catalizador para el horno (201) del reformador, presentando la al menos una porción del efluente (81) (formado durante el segundo periodo de tiempo) en una pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en el horno (201) del reformador como una mezcla de gases de alimentación (15) del reformador (durante el segundo periodo de tiempo), hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación del reformador (15) en condiciones de reacción eficaces para formar un reformado (25) que comprende  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $H_2O$  (durante el segundo periodo de tiempo), y retirar el reformado (25) (formado durante el segundo periodo de tiempo) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador; y

50 someter a combustión una segunda cantidad de combustible (35, 36) con una segunda cantidad de gas oxidante (99) en la sección de combustión (203) del horno (201) del reformador externo a la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en condiciones eficaces para quemar la segunda cantidad de combustible (35, 36) para formar una segunda cantidad de producto de gas de combustión (100) y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador dentro de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador (durante el segundo periodo de tiempo), y retirar la segunda cantidad de producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);

en el que la primera mezcla de gases reactantes (73) tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes (73) reacciona exotérmicamente;

5 en el que la segunda mezcla de gases reactantes (73') tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes (73') reacciona endotérmicamente; y

en el que 
$$\frac{M_{1,HX}}{M_{1,T}} > \frac{M_{2,HX}}{M_{2,T}} .$$

10 Aspecto 12. El proceso del aspecto 11, en el que durante el primer periodo de tiempo el proceso comprende además:

hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador, introduciendo la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) en el reactor (141) que contiene el catalizador, en el que el efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73).

20 Aspecto 13. El proceso del aspecto 11 o aspecto 12, en el que durante el segundo período de tiempo el proceso comprende además:

hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, introducir la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación (80) al reactor (141) que contiene el catalizador (durante el segundo período de tiempo), hacer reaccionar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') en el reactor (141) que contiene el catalizador, en el que el efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') (durante el segundo periodo de tiempo).

30 Aspecto 14. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 13 en el que en la etapa de calentar la primera mezcla de gases reactantes (73), la primera mezcla de gases reactantes (73) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en un primer intercambiador de calor (205) de una pluralidad de intercambiadores de calor en una sección (204) del intercambiador de calor del horno (201) del reformador) antes de hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) al intercambiador de calor (302) y antes de hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73), si es distinta de cero, al conducto de derivación (21).

40 Aspecto (15). El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 14 en el que en la etapa de calentar la segunda mezcla de gases reactantes (73'), la segunda mezcla de gases reactantes (73') se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en el primer intercambiador de calor (205) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno (201) del reformador) antes de hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') a través del conducto de derivación (21) que no se hace pasar por el intercambiador de calor (302) y antes de hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73'), si es distinta de cero, al intercambiador de calor (302).

50 Aspecto 16. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 15 en el que la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) se enfría en el intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación (127) de la caldera y/o una corriente de materia prima.

55 Aspecto 17. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 16 en el que la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') se enfría en el intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación (127) de la caldera y/o una corriente de materia prima.

60 Aspecto 18. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 17 en el que al hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes (73) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en un segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de

intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno (201) del reformador).

Aspecto 19. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 18

5 en el que al hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes (73') se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección de intercambiador de calor (204) del horno (201) del reformador).

10 Aspecto 20. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 19

15 en el que al hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) desde el conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en un segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno del reformador (201)).

Aspecto (21). El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 20

20 en el que al hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda fracción de la segunda sustancia reaccionante mezcla de gases (73') se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno del reformador (201)).

Aspecto 22. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 21

25 en el que la primera fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) del intercambiador de calor (302) y la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes (73) del conducto de derivación (21) se combinan y se hacen pasar al reactor (141) que contiene el catalizador como una primera mezcla de gases reactantes combinada (73).

30 Aspecto (23). El proceso del aspecto 22

35 en el que cuando la primera mezcla de gases reactantes combinada (73) se hace pasar al reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes combinada (73) se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en el segundo intercambiador de calor (206) en la sección de intercambio de calor (204) del horno (201) del reformador).

Aspecto 24. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 23

40 en el que la primera fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del conducto de derivación (21) y la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes (73') del calor intercambiador (302) se combinan y se hacen pasar al reactor (141) que contiene el catalizador como una segunda mezcla de gases reactantes combinada (73').

Aspecto (25). El proceso del aspecto 24

45 en el que cuando la mezcla de gases segundo reactivo combinada (73') se hace pasar al reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes combinada (73') se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección de intercambio de calor (204) del horno (201) del reformador).

Aspecto 26. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 25

50 en el que cuando la al menos una porción del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador (durante el primer periodo de tiempo) se hace pasar desde el reactor (141) que contiene el catalizador al horno (201) del reformador, la al menos una porción del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en un tercio intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno (201) del reformador).

Aspecto 27. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 26

60 en el que cuando la al menos una porción del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador (durante el segundo periodo de tiempo) se hace pasar desde el reactor (141) que contiene el catalizador al horno (201) del reformador, la al menos una porción del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) (por ejemplo, en la tercera intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección (204) del intercambiador de calor del horno (201) del reformador).

65 Aspecto 28. El proceso de uno cualquiera de los aspectos Artículos 11 a 27 que comprende además:

hacer pasar el reformado (25) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador a una



unidad de adsorción por oscilación de presión (501) como una alimentación (29) de la unidad de adsorción por oscilación de presión, que separa la alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión para formar un producto de gas de hidrógeno (30) y una sub-producto de gas (36) de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

5 Aspecto 29. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 28 que comprende además:  
hacer pasar el reformado (25) (formado durante el segundo periodo de tiempo) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador a una unidad de adsorción por oscilación de presión (501) como una  
10 alimentación (29) de la unidad de adsorción por oscilación de presión, que separa la alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión para formar un producto de gas de hidrógeno (30) y un sub-producto de gas (36) de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

15 Aspecto 30. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 al 29 que comprende además:  
determinar que la primera mezcla de gases reactantes (73) tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes (73) reacciona exotérmicamente, y el inicio las etapas para el primer periodo de tiempo en respuesta a la determinación de que la primera mezcla de gases reactantes (73) tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes (73) reacciona exotérmicamente.

20 Aspecto 31. El proceso de uno cualquiera de los aspectos 11 a 30 que comprende además:  
determinar que la segunda mezcla de gases reactantes (73') tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes (73') reacciona endotérmicamente, y el inicio de las etapas para el segundo período de tiempo en respuesta a la determinación de que la segunda mezcla de gases reactantes (73') tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes (73') reacciona endotérmicamente.

#### 30 **Breve descripción de diversas vistas de los dibujos**

La única Figura es un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción de hidrógeno que ilustra el presente aparato y es adecuado para realizar el presente proceso.

#### 35 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

La siguiente descripción detallada proporciona realizaciones ejemplares preferidas solamente, y no se pretende limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención. Más bien, la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares preferidas se proporcionará a los expertos en la técnica con una descripción favorable para la aplicación de las realizaciones ejemplares preferidas de la invención, entendiéndose que varios cambios pueden hacerse en la función y disposición de elementos sin apartarse del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones.

40 Los artículos "un" y "una" como se utilizan aquí significa uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención descrita en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones. El uso de "un" y "una" no limita el significado a una sola característica a menos que dicho límite se indique específicamente. El artículo "el/la" que precede nombres singulares o plurales o expresiones de sustantivos denota un rasgo específico particular o características específicas particulares y puede tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto donde se utilice.

50 El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos o todos indiscriminadamente de cualquier cantidad.

El término "y/o" colocado entre una primera entidad y una segunda entidad incluye cualquiera de los significados de (1) solo la primera entidad, (2) solo la segunda entidad, y (3) la primera entidad y la segunda entidad. El término "y/o" colocado entre las dos últimas entidades de una lista de 3 o más entidades significa al menos una de las entidades en la lista incluyendo cualquier combinación específica de las entidades en esta lista. Por ejemplo, "A, B y/o C" tiene el mismo significado que "A y/o B y/o C" y comprende las siguientes combinaciones de A, B y C: (1) solo A, (2) solo B, (3) solo C, (4) A y B y no C, (5) A y C, no B, (6) B y C y no A, y (7) A y B y C.

60 La expresión "al menos uno(a) de" que precede a una lista de características o entidades significa una o más de las características o entidades en la lista de entidades, pero no necesariamente incluye al menos uno(a) de cada uno(a) y cada entidad enumerada específicamente dentro de la lista de las entidades y sin excluir cualquier combinación de las entidades de la lista de entidades. Por ejemplo, "al menos uno de A, B, o C" (o de manera equivalente "al menos uno de A, B, y C" o equivalentemente "al menos uno de A, B, y/o C") tiene el mismo significado que "A y/o B y/o C" y comprende las siguientes combinaciones de A, B y C: (1) solo A, (2) solo B, (3) solo C, (4) A y B y no C, (5) A y C, no B, (6) B y C y no A, y (7) A y B y C.

El término "pluralidad" significa "dos o más de dos."

La expresión "al menos una fracción" significa "una fracción o totalidad de".

5 La expresión "al menos una porción" significa "una porción o totalidad de". La al menos una porción de una corriente puede tener la misma composición con la misma concentración de cada una de las especies de la corriente de la que se deriva. La al menos una porción de una corriente puede tener una concentración diferente de las especies en la corriente de la que se deriva. La al menos una porción de un flujo puede incluir solo las especies específicas de la corriente de la que se deriva.

10 Como se utiliza en el presente documento una "porción dividida" de una corriente es una porción que tiene la misma composición química y concentraciones de especies que la corriente de la que fue tomada.

15 Como se utiliza en el presente documento una "porción separada" de una corriente es una porción que tiene una composición química diferente y diferentes concentraciones de especies de la corriente de la que se deriva.

20 Como se utiliza en la presente memoria, "primero", "segundo", "tercero", etc., se utilizan para distinguir entre una pluralidad de etapas y/o funciones, y no es indicativo del número total, o la posición relativa en el tiempo y/o en el espacio a menos que expresamente como tal.

El término "empobrecido" significa que tiene una concentración de % en moles menor que el componente indicado que la corriente original de la que se deriva. "Empobrecido" no significa que la corriente carece por completo del componente indicado.

25 Los términos "rico" o "enriquecido" significan que tiene una mayor concentración de % en moles del componente indicado que la corriente original de la que se deriva.

Como se utiliza en el presente documento, "calor" y "calentamiento" puede incluir tanto calor como calentamiento sensible y latente.

30 Como se utiliza en la presente memoria, "transferencia de calor indirecta" es la transferencia de calor de una corriente a otra corriente, donde las corrientes no se mezclan entre sí. La transferencia de calor indirecta incluye, por ejemplo, la transferencia de calor de un primer fluido a un segundo fluido en un intercambiador de calor donde los fluidos están separados por placas o tubos. La transferencia de calor indirecta incluye la transferencia de calor de un primer fluido a un segundo fluido que se utiliza un fluido de trabajo intermedio para llevar el calor del primer fluido al segundo fluido. El primer fluido puede evaporar un fluido de trabajo, por ejemplo, el agua en vapor, en un evaporador, el fluido de trabajo se hace pasar a otro intercambiador de calor o condensador, donde el fluido de trabajo transfiere calor al segundo fluido. La transferencia de calor indirecta del primer fluido a un segundo fluido utilizando un fluido de trabajo se puede realizar utilizando una tubería de calor, termosifón, caldera hervidora o similares.

45 Como se utiliza en la presente memoria, "transferencia de calor directa" es la transferencia de calor de una corriente a otra corriente, donde las corrientes se mezclan íntimamente entre sí. La transferencia de calor directa incluye, por ejemplo, humidificación, donde el agua se pulveriza directamente en una corriente de aire caliente y el calor del aire evapora el agua.

50 A continuación se describen realizaciones ilustrativas de la invención. Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, las realizaciones específicas de la misma se han mostrado a modo de ejemplo en los dibujos y se describen en el presente documento en detalle. Debe entenderse, sin embargo, que la descripción en la presente memoria de las realizaciones específicas no pretende limitar la invención a las formas particulares divulgadas, sino por el contrario, la invención pretende cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

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

La presente invención se refiere a un procedimiento y aparato para producir un producto que contiene hidrógeno. El producto que contiene hidrógeno puede ser, por ejemplo, hidrógeno de grado industrial o gas de síntesis, que comprende hidrógeno y monóxido de carbono.

60 El proceso y aparato son adecuados para el procesamiento de una alimentación de hidrocarburo, donde la composición de la alimentación de hidrocarburo varía. Por ejemplo, la alimentación de hidrocarburos para el proceso y el aparato durante un período de tiempo podría formarse a partir de gas natural que contiene una cantidad limitada de hidrocarburos de C<sub>2</sub><sup>+</sup> (los denominados hidrocarburos pesados) y durante otro período de tiempo podría formarse a partir de un materia prima que contiene principalmente hidrocarburos de C<sub>2</sub><sup>+</sup>, por ejemplo, nafta, propano, etano u otra materia prima de hidrocarburo pesado conocido utilizado en el reformado de hidrocarburo con

vapor.

El proceso utiliza el reformado de hidrocarburo con vapor catalítico. El reformado de hidrocarburo con vapor catalítico, también denominado reformado de metano con vapor (SMR), reformado con vapor catalítico, o reformado con vapor, se define como cualquier proceso utilizado para convertir a materia prima del reformador en el reformado por reacción con vapor sobre un catalizador. El reformado, también denominado gas de síntesis, o syngas, como se utiliza en el presente documento es cualquier mezcla que comprende hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformado es una reacción endotérmica y puede describirse generalmente como  $C_nH_m + H_2O \rightarrow nCO + (m/2+n)H_2$ . El hidrógeno se genera cuando se genera el reformado.

El proceso y aparato se describen con referencia a la única figura que muestra un diagrama de flujo de proceso para una instalación de producción 500 para producir un producto que contiene hidrógeno.

El aparato comprende un reactor 141 que contiene el catalizador (es decir, un denominado pre-reformador). El reactor 141 que contiene el catalizador tiene una entrada y una salida, la entrada para recibir una alimentación, la salida para descargar un efluente formado a partir de la alimentación.

Los denominados "pre-reformadores" son bien conocidos en la técnica. Un pre-reformador es un reactor que el catalizador adecuado para catalizar la reacción de reformado. Vapor 151 y una materia prima 71 que comprende uno o más hidrocarburos se ponen en contacto con el catalizador y se hacen reaccionar en una medida limitada en el reactor 141 que contiene el catalizador. Por lo general, los hidrocarburos superiores (por ejemplo, hidrocarburos de C2+) se hacen reaccionar preferentemente en comparación con el metano en el reactor 141 que contiene el catalizador. El reactor que contiene el catalizador puede ser un reactor de lecho fijo adiabático donde ni se añade activamente calor ni se elimina. El reactor que contiene el catalizador puede ser un reactor tubular. El reactor que contiene el catalizador puede ser un pre-reformador calentado por convección donde el pre-reformador se calienta por los gases productos de combustión procedentes del horno 201 del reformador, el reformado 25 del horno 201 del reformador, y/o vapor procedente del proceso.

El catalizador utilizado en el reactor 141 que contiene el catalizador puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica para el denominado "pre-reformado". El catalizador puede comprender al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y mezclas de los mismos. Un pre-reformador emplea por lo general un tipo diferente de catalizador que el horno del reformador, por ejemplo, un catalizador de alto contenido de níquel, alta actividad.

Los catalizadores para el pre-reformado están disponibles comercialmente. Los catalizadores adecuados para el pre-reformado se describen en las patentes US 4.105.591, US 3.882.636, US 3.988.425, GB 969.637, GB 1.150.066 y GB 1.155.843.

Puesto que los artículos "un(a)" y "el(la)" significan uno(a) o más, se puede utilizar más de un reactor 141 que contiene el catalizador y más de un catalizador.

El aparato comprende un horno 201 del reformador. El horno 201 del reformador comprende una sección de combustión 203 y una sección 204 del intercambiador de calor. La sección de combustión 203 contiene una pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción del efluente descargado del reactor 141 que contiene el catalizador. La sección 204 del intercambiador de calor contiene una pluralidad de intercambiadores de calor y se dispone operativamente para recibir un producto de gas de combustión 100 de la sección de combustión 203.

El horno 201 del reformador puede ser un reformador de metano con vapor también denominado un reformador primario, reformador de metano con vapor catalítico, reformador de hidrocarburo con vapor catalítico, y se define aquí como cualquier horno de caldeo utilizado para convertir materia prima que contiene hidrógeno elemental y de carbono en el reformado por una reacción con vapor sobre un catalizador con calor proporcionado por la combustión de un combustible.

Los hornos del reformador con una pluralidad de tubos del reformador que contienen el catalizador, es decir, los reformadores tubulares, son bien conocidos en la técnica. Cualquier número adecuado de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador se puede utilizar. Se sabe de materiales y métodos de construcción adecuados. El catalizador en los tubos 202 del reformador que contienen el catalizador puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, comprendiendo un catalizador soportado que contiene níquel.

El aparato comprende un primer intercambiador de calor 205 de la pluralidad de intercambiadores de calor. El primer intercambiador de calor 205 de la pluralidad de intercambiadores de calor se configura operativamente para calentar una mezcla de gases reactantes 73 mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100.

El aparato comprende el intercambiador de calor 302. El intercambiador de calor 302 tiene una entrada y una salida. El intercambiador de calor 302 se configura operativamente para proporcionar el enfriamiento bajo demanda de al menos una fracción de la mezcla de gases reactantes 73 desde el primer intercambiador 205 y para descargar la al menos una fracción de la mezcla de gases reactantes 73 como un efluente de la salida del calor intercambiador 302.

5 La entrada del intercambiador de calor 302 está en comunicación de fluido aguas abajo del primer intercambiador de calor 205 de la pluralidad de intercambiadores de calor.

La entrada del reactor 141 que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción del efluente procedente de la salida del intercambiador de calor 302 como al menos una porción de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador; la entrada del reactor 141 que contiene el catalizador está en comunicación de fluido aguas abajo de la salida del intercambiador de calor 302.

10

El aparato puede comprender un conducto de derivación 21 y una o más válvulas 27, 28 a fin de facilitar el enfriamiento bajo demanda proporcionado por el intercambiador de calor 302. El conducto de derivación 21 se dispone operativamente para dirigir cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes que se hace pasar a través del conducto de derivación a la entrada del reactor 141 que contiene el catalizador como al menos una segunda porción de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador sin hacer pasar esa fracción de la mezcla de gases reactantes a través de intercambiador de calor 302.

15

La una o más válvulas 27, 28 pueden poder dirigir fracciones separadas de la mezcla de gases reactantes 73 del primer intercambiador de calor 205 al intercambiador de calor 302 y al conducto de derivación 21. La una o más válvulas pueden ser capaces de dirigir una fracción de la mezcla de gases reactantes 72 del primer intercambiador de calor 205 al intercambiador de calor 302, y otra fracción separada del primer intercambiador de calor 205 al conducto de derivación 21. La una o más válvulas pueden también poder, durante un período de tiempo, dirigir toda la mezcla de gases reactantes 73 del primer intercambiador de calor 205 al intercambiador de calor 302, mientras que nada de la mezcla de gases reactantes 72 se dirige al conducto de derivación 21 durante ese período de tiempo. La una o más válvulas pueden también ser capaces, durante otro período de tiempo, de dirigir toda la mezcla de gases reactantes 73 del primer intercambiador de calor 205 al conducto de derivación 21, mientras que nada de la mezcla de gases reactantes 73 se dirige al intercambiador de calor 302 durante ese otro período de tiempo.

20  
25  
30

El intercambiador de calor 302 se puede configurar operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes 72 que se hace pasar a través del intercambiador de calor 302 para proporcionar enfriamiento bajo demanda. El intercambiador de calor 302 se puede configurar operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes 73 que se hace pasar a través del intercambiador de calor 302 mediante transferencia de calor indirecta con agua de alimentación 127 de la caldera. El aparato puede comprender además un tambor de vapor 782 donde el tambor de vapor 782 se dispone operativamente a recibir el agua de alimentación de la caldera calentada del intercambiador de calor 302. El del intercambiador de calor 302 se puede configurar operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes 73 que se hace pasar a través del intercambiador de calor 302 mediante una transferencia de calor indirecta con cualquier otra corriente adecuada, por ejemplo, corriente de materia prima 71.

35  
40

La cantidad de mezcla de gases reactantes 73 que se ha hecho pasar a cualquiera del intercambiador de calor 302 o conducto de derivación 21 se puede controlar utilizando diversos sensores y un controlador 900. El aparato puede comprender además al menos uno de un sensor de temperatura 23 y una unidad de medición de composición (no mostrada). El sensor de temperatura 23 se puede disponer operativamente para medir las temperaturas que se pueden relacionar con las temperaturas del efluente descargado del reactor 141 que contiene el catalizador donde el sensor de temperatura genera señales electrónicas en respuesta a la medición de la temperatura. La unidad de medición de composición se puede disponer operativamente para medir la composición de la mezcla de gases reactantes y generar señales electrónicas en respuesta a la medición de la composición de la mezcla de gases reactantes.

45  
50

El aparato puede comprender un controlador 900 configurado operativamente para recibir señales del sensor de temperatura 23 y/o la unidad de medición de composición. El controlador 900 se puede configurar operativamente para generar señales de control en respuesta a la recepción de señales de los sensores. La una o más válvulas se pueden configurar operativamente para recibir las señales de control generadas por el controlador 900 y responder a las señales de control desde el controlador 900. La una o más válvulas pueden operar a una posición abierta o completamente abierta o a una posición más cerrada o completamente cerrada en respuesta a las señales de control procedentes del controlador 900.

55  
60

El controlador 900 se puede conectar a cualquiera de los sensores y/o válvulas a través de medios inalámbricos y/o cableados.

El aparato puede comprender un segundo intercambiador de calor 206 de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador. El segundo intercambiador de calor 206 se puede configurar operativamente para recibir al menos una porción de cualquier fracción de la mezcla de gases

65

reactantes que se ha hecho pasar a través del conducto de derivación 21 y/o al menos una porción del efluente 76 descargado desde la salida del intercambiador de calor 302; el intercambiador de calor 206 puede estar en comunicación de fluido aguas abajo con el intercambiador de calor 302 y el conducto de derivación 21. El intercambiador de calor 206 se puede configurar operativamente para calentar cualquier mezcla de gases reactantes que se hace pasar a través del intercambiador de calor 206 mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100.

El intercambiador de calor 206 es opcional. El efluente 76 descargado desde la salida del intercambiador de calor 302 se puede mezclar con cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes que se ha hecho pasar a través del conducto de derivación 21 y se hace pasar directamente al reactor 141 que contiene el catalizador.

El aparato puede comprender un tercer intercambiador de calor 103 de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador. El intercambiador de calor 103 se puede configurar operativamente para calentar al menos una porción del efluente descargado desde el reactor 141 que contiene el catalizador mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La pluralidad de tubos del reformador que contiene el catalizador se puede disponer operativamente para recibir la al menos una porción del efluente 81 descargado del reactor 141 que contiene el catalizador después de que el al menos una porción del efluente se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100 en el intercambiador de calor 103.

La sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador puede comprender intercambiadores de calor adicionales, por ejemplo, para producir vapor en los tambores de vapor 782, 712, calentar el aire de combustión 99 en el intercambiador de calor 214, calentar la materia prima de hidrocarburo 71, y sobrecalentar el vapor en un serpentín de vapor aguas arriba del intercambiador de calor 103.

El aparato puede comprender unidades de procesamiento adicionales aguas abajo de la pluralidad de tubos del reformador que contiene el catalizador para un procesamiento adicional del reformado 25. Una caldera 40 de calor residual se puede disponer operativamente para recibir el reformado 25. Uno o más reactores de desplazamiento 301 se pueden disponer operativamente para recibir el reformado 25 de la caldera de calor residual 40. Uno o más, o cualquier combinación de reactores de desplazamiento de temperatura alta, de desplazamiento de temperatura media, y de desplazamiento de temperatura baja se pueden utilizar.

Intercambiadores de calor adicionales dispuestos operativamente para recibir el reformado 25 a partir del uno o más reactores de desplazamiento 301 se pueden utilizar para eliminar calor del reformado 25 y calentar otras corrientes de proceso, por ejemplo, la materia prima de hidrocarburo 71, el agua de conformación 91, 92 y/o el condensado de proceso 240.

Un enfriador por acción de agua de refrigeración y crisol de separación 321 se pueden utilizar para condensar la mayor porción del agua del reformado 25 y separar el reformado en el condensado de proceso 240 y un reformado empobrecido en agua 29.

El aparato puede comprender además una unidad de adsorción por oscilación de presión 501. La unidad de adsorción por oscilación de presión 501 se puede disponer operativamente para recibir al menos una porción de un reformado 25 descargado de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La unidad de adsorción por oscilación de presión 501 se puede configurar operativamente para separar cualquier reformado que se ha hecho pasar a la misma para formar un producto de gas de hidrógeno 30 y un sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

El presente proceso se caracteriza por dos regímenes de oración. Durante un primer periodo de tiempo (es decir, de un tiempo  $t_1$  a un tiempo posterior  $t_2$ ), cuando la mezcla de gases reactantes tiene una composición que reacciona exotérmicamente en el reactor que contiene el catalizador, el proceso comprende un primer conjunto de etapas, y durante un segundo periodo de tiempo (es decir, de un tiempo  $t_3$  a un tiempo posterior  $t_4$ ), cuando la mezcla de gases reactantes tiene una composición que reacciona endotérmicamente en el reactor que contiene el catalizador, el proceso comprende un segundo conjunto de etapas.

Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende calentar una primera mezcla de gases reactantes 73 que comprende vapor y un primer grupo de hidrocarburos.

La primera mezcla de gases reactantes 73 tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes 73 reacciona exotérmicamente en el reactor 141 que contiene el catalizador. La primera mezcla de gases reactantes 73 contiene una concentración suficiente de hidrocarburos de C<sub>2</sub>+ para una reacción exotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador. El primer grupo de hidrocarburos incluye hidrocarburos de C<sub>2</sub>+ y puede incluir metano. Aunque la primera mezcla de gases reactantes 73 tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador es exotérmica o no, se puede determinar cualquier número de formas. Una muestra de la materia prima utilizada para hacer la primera mezcla de gases reactantes 73 o una muestra de la primera mezcla de gases reactantes 73 puede

- ser tomada y la composición medida. La composición puede conocerse a partir de la fuente de materia prima utilizada para formar la primera mezcla de gases reactantes 73. El conocimiento de la composición, se puede determinar a partir de cálculos termodinámicos básicos si la composición da lugar a una reacción exotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador. Como alternativa, o adicionalmente, la temperatura de la primera mezcla de gases reactantes 73 que entra y sale del reactor 141 que contiene el catalizador puede medirse. Para el caso donde el reactor 141 que contiene el catalizador es un reactor adiabático, una temperatura de salida mayor que la temperatura de entrada indica una reacción exotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador.
- La primera mezcla de gases reactantes 73 se puede calentar mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La primera mezcla de gases reactantes 73 se puede calentar en un primer intercambiador de calor 205 de una pluralidad de intercambiadores de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador.
- La primera mezcla de gases reactantes 73 puede formarse a partir de vapor 151 y una materia prima de hidrocarburo 71. La materia prima de hidrocarburo 71 para la primera mezcla de gases reactantes 73 puede ser nafta o alguna otra materia prima de hidrocarburo que contiene hidrocarburos más pesados que el metano. La materia prima de hidrocarburo 71 se puede calentar mediante un intercambiador de calor indirecto con el reformado 25 y/o mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. El hidrógeno 106 se puede mezclar con la materia prima de hidrocarburo y se hace pasar a una unidad de hidrodesulfuración 135 y/o reactor de hidrogenación 136 para formar una materia prima de hidrocarburo pre-acondicionada que se mezcla con vapor 151. El hidrógeno 106 se puede suministrar a partir de producto de gas de hidrógeno 30.
- Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 al intercambiador de calor 302. La primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 que se ha hecho pasar al intercambiador de calor 302 se enfría en intercambiador de calor 302. La primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 que se hace pasar al intercambiador de calor 302 tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,HX}$ .
- Cualquier corriente adecuada se puede utilizar para proporcionar enfriamiento a la primera mezcla de gases reactantes 73 en el intercambiador de calor 302, por ejemplo, agua de alimentación de la caldera, y materia prima de hidrocarburo.
- La primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 se puede enfriar en el intercambiador de calor 302 mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación de la caldera. El agua de alimentación 127 de la caldera se puede pasar de un tambor de vapor 782 al intercambiador de calor 302, donde el agua de alimentación de la caldera se calienta enfriando de este modo la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73, y el agua de alimentación de la caldera se hace pasar como una mezcla de dos fases a un tambor de vapor 782 para producir vapor 125. Ventajosamente, el agua de alimentación de la caldera se utiliza para enfriar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 con el fin de producir vapor adicional. La temperatura del agua de alimentación de la caldera puede ser mayor que la temperatura de punto de rocío de la primera mezcla de gases reactantes 73 para evitar la condensación de la primera mezcla de gases reactantes 73.
- Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende hacer pasar una segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes 73 al conducto de derivación 21 que se hace pasar por el intercambiador de calor 302. La segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes 73 tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,BP}$ , donde  $M_{1,BP}$  es cero cuando nada de la primera mezcla de gases reactantes 73 se hace pasar al conducto de derivación 21.
- Durante el primer periodo de tiempo, el procedimiento puede comprender el calentamiento de la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 del intercambiador de calor 302, y la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 del conducto de derivación 21, si no es cero, mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La primera fracción, la segunda fracción, si no es cero, o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 se puede calentar en un segundo intercambiador de calor 206 de la pluralidad de intercambiador de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador. La primera fracción y la segunda fracción, si no es cero, se pueden combinar y calentarse posteriormente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100.
- Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 del intercambiador de calor 302 al reactor 141 que contiene el catalizador. Como se ha descrito anteriormente, el reactor 141 que contiene el catalizador puede ser un denominado pre-reformador, donde los detalles se han proporcionado anteriormente. La primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73 se introduce en el reactor 141 que contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador. La alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,T}$ . La primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73, se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador disminuyendo de ese modo la

cantidad de hidrocarburos de C2+ en la primera mezcla de gases reactantes 73. Un efluente se retira del reactor 141 que contiene el catalizador. El efluente contiene una cantidad disminuida de hidrocarburos de C2+ en comparación con la primera mezcla de gases reactantes 73 y el efluente se forma a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73.

5 Cuando la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 es distinta de cero, el proceso comprende hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 del conducto de derivación 21 al reactor 141 que contiene el catalizador. La segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 se introduce en el reactor 141 que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador durante el primer periodo de tiempo. La segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 se hace reaccionar junto con la primera fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73 en el reactor 141 que contiene el catalizador. Como resultado, el efluente del reactor 141 que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73.

15 La primera mezcla de gases reactantes 73 (cualquiera o todos) se hace reaccionar en presencia de un catalizador bajo condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar la primera mezcla de gases reactantes 73. Las condiciones de reacción adecuadas son conocidas en la técnica. Las condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar la primera mezcla de gases reactantes 73 pueden incluir una temperatura que varía de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 730 °C y una presión que varía de aproximadamente 0,2 MPa a aproximadamente 5,6 MPa.

La primera fracción y la segunda fracción, si no es cero, se pueden combinar y, posteriormente, se hacen pasar al reactor 141 que contiene el catalizador.

25 Durante el primer periodo de tiempo, el proceso puede comprender calentar al menos una porción del efluente del reactor 141 que contiene el catalizador formado durante el primer periodo de tiempo mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La al menos una porción del efluente del reactor 141 que contiene el catalizador se puede calentar en un tercer intercambiador de calor 103 de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador.

30 Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende hacer pasar al menos una porción del efluente del reactor 141 que contiene el catalizador a un horno 201 del reformador. La al menos una porción del efluente se puede pasar desde el reactor 141 que contiene el catalizador al horno 201 del reformador después del calentamiento opcional mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. El efluente es el efluente formado durante el primer periodo de tiempo de la al menos la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes 73. Al menos una porción del efluente (formado durante el primer periodo de tiempo) se introduce en una pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador en el horno 201 del reformador como una mezcla de gases de alimentación 15 del reformador. La mezcla de gases de alimentación 15 del reformador se hace reaccionar en una reacción de reformado en condiciones de reacción eficaces para formar un reformado 25 que comprende H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub>O. El reformado 25 formado durante el primer periodo de tiempo se retira de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador.

45 Las condiciones de reacción eficaces para formar el reformado 25 en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador pueden comprender una temperatura que varía de 500 °C a 1000 °C y una presión comprendida entre 203 kPa a 5066 kPa (absoluta). La temperatura de las condiciones de reacción puede medirse por cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo, un termopar tipo J. La presión de la condición de reacción puede medirse por cualquier sensor de presión adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un medidor de presión como los disponibles por Mensor.

50 El reformado 25 formado durante el primer periodo de tiempo se puede procesar adicionalmente en cualquiera de las operaciones unitarias conocidas para formar un producto de gas que contiene hidrógeno tal como hidrógeno de grado industrial y/o gas de síntesis.

55 Durante el primer periodo de tiempo, el proceso puede comprender hacer pasar el reformado 25 (formado durante el primer periodo de tiempo) de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador a una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) 501 como una alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión, separar la alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión para formar un producto de gas de hidrógeno 30 y un sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión, también denominado gas de cola de PSA, y gas de purga de PSA.

60 El condensado de agua 240 se puede retirar del reformado 25 en un crisol de separación 321 antes de separar el reformado empobrecido en agua 29 en la unidad de adsorción por oscilación de presión 501.

65 La unidad de adsorción por oscilación de presión 501 se puede operar utilizando cualquier ciclo de adsorción por oscilación de presión conocido. Los ciclos de adsorción por oscilación de presión son bien conocidos en la técnica y las diversas etapas se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos con Publicación n<sup>o</sup>.

2014/0373713. Los ciclos de adsorción por oscilación de presión específicos se proporcionan en los artículos adjuntos "Ciclos de adsorción por oscilación de presión para 4 a 7 lechos de adsorción", IP.com número 000 241 449, 29 de Abril de 2015, y "Ciclos de adsorción por oscilación de presión para 7 o más lechos de adsorción", IP.com número 000241619, 18 de Mayo de 2015.

5 Durante el primer periodo de tiempo, el proceso comprende someter a combustión una primera cantidad de combustible 35, 36 con una primera cantidad de gas oxidante 99 en una sección de combustión 203 del horno 201 del reformador externo a la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. El combustible 35, 36 se quema con gas oxidante 99 (es decir, aire de combustión) en condiciones eficaces para quemar el  
10 combustible 35, 36 para formar una primera cantidad de producto de gas de combustión 100 que comprende CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La combustión del combustible genera calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación 15 del reformador dentro de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La primera cantidad de producto de gas de combustión 100 se retira de la sección de combustión 203 del horno del reformador y se hace pasar a la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador.

15 La primera cantidad de combustible 35, 36 puede comprender sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión y un combustible suplementario 35. El sub-producto de gas de una unidad de adsorción por oscilación de presión se denomina a menudo gas de cola del absorbedor por oscilación de presión, y el combustible suplementario a menudo se llama combustible propio, que puede ser gas natural u otro combustible propio  
20 adecuado. El sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión se puede calentar mediante un intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor 515 como se conoce en la técnica. El calentamiento del sub-producto de gas de la unidad de adsorción por oscilación de presión se conoce a partir del documento US 8.187.363, y también de las publicaciones anteriores WO2007/020514A2, US 7.377.951 y US 7.850.944.

25 El subproducto gas 36 y combustible suplementario 35 se pueden mezclar e introducir juntos a través de un quemador en la sección de combustión 203, o se pueden introducir por separado a través de diferentes puertos en el quemador. Como alternativa, el subproducto de gas 36 se puede introducir a través del quemador principal y el combustible suplementario 35 se puede introducir a través de lanzas cerca del quemador.

30 Cualquier quemador adecuado se puede utilizar para introducir el combustible 35, 36 y el gas oxidante 99 en la sección de combustión 203. La combustión del combustible 35, 36 con el gas oxidante 99 genera calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación 15 del reformador en el interior la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. El producto de gas de combustión 100 se retira  
35 de la sección de combustión 203 del horno 201 del reformador y se hace pasar a la sección de convección 204 del horno 201 del reformador para suministrar calor a otras corrientes de proceso. La sección de combustión 203 (también denominada sección el radiante, de radiación, o de irradiación) del horno del reformador es aquella porción del horno del reformador que contiene la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La sección 204 del intercambiador de calor, también denominada sección de convección, del horno del reformador es  
40 aquella porción del horno del reformador que contiene intercambiadores de calor distintos de la pluralidad de tubos del reformador que contienen el catalizador. Los intercambiadores de calor en la sección de intercambiador de calor pueden ser para calentar los fluidos de proceso distintos del reformado de la pluralidad de tubos del reformador que contienen el catalizador, tales como agua/vapor, aire, sub-producto de gas de la unidad de adsorción por oscilación de presión, mezcla de gases de alimentación del reformador antes de la introducción en los tubos del reformador  
45 que contienen el catalizador, gas de alimentación del reformador pre-reformado, etc.

Las condiciones del horno eficaces para quemar el combustible pueden comprender una temperatura del horno que va de 600 °C a 1500 °C y una presión comprendida entre 98 kPa y 101,4 kPa (absoluta). Las temperaturas de llama reales son generalmente más altas. La temperatura se puede medir por un termopar, un pirómetro óptico, o cualquier otro dispositivo de medición de temperatura calibrado conocido en la técnica para la medición de las  
50 temperaturas del horno. La presión se puede medir por cualquier sensor de presión adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un medidor de presión como los disponibles por Mensor.

El gas oxidante 99 se puede calentar en el intercambiador de calor 214 como se conoce en la técnica.

55 El gas oxidante 99 es un gas que contiene oxígeno y puede ser aire, aire enriquecido con oxígeno, aire empobrecido en oxígeno, tal como gas de escape de la turbina, oxígeno de calidad industrial, o cualquier otro gas que contiene oxígeno conocido para su uso en un horno del reformador para combustión. Por ejemplo, como se muestra en la Figura, el aire 90 puede comprimirse en un ventilador de tiro forzado 212, calentarse en el intercambiador de calor  
60 214, y hacerse pasar al horno 201 del reformador como gas oxidante 99.

El producto de gas de combustión 100 puede calentar un número de diferentes corrientes de proceso en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador. El producto de gas de combustión 100 puede calentar las corrientes en varias configuraciones diferentes (orden de calentamiento), hacerse pasar a un ventilador de tiro forzado 211, y agotarse.

65



Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende calentar una segunda mezcla de gases reactantes 73' que comprende vapor y un segundo grupo de hidrocarburos.

5 La segunda mezcla de gases reactantes 73' tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes 73' reacciona endotérmicamente en el reactor 141 que contiene el catalizador. La segunda mezcla de gases reactantes 73' contiene una concentración de hidrocarburos de C2+ suficientemente baja resultante en una reacción endotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador. El segundo grupo de hidrocarburos puede incluir principalmente metano y puede incluir algunos hidrocarburos de C2+. La segunda mezcla de gases reactantes 73' puede formarse a partir de vapor y gas natural.

10 Ya sea que la segunda mezcla de gases reactantes 73' tenga una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador es endotérmica o no, se puede determinar en cualquier número de maneras. Una muestra de la materia prima utilizada para hacer que la segunda mezcla de gases reactantes 73' o una muestra de la segunda mezcla de gases reactantes 73' puede tomarse, y medirse la composición. La composición puede conocerse a partir de la fuente de la materia prima utilizada para formar la segunda mezcla de gases reactantes 73'. Conociendo la composición, se puede determinar a partir de cálculos termodinámicos básicos si la composición dará lugar a una reacción endotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador. Como alternativa, o adicionalmente, la temperatura de la segunda mezcla de gases reactantes 73' que entra y sale del reactor 141 que contiene el catalizador se puede medir. Para el caso donde el reactor 141 que contiene el catalizador es un reactor adiabático, una temperatura de salida menor que la temperatura de entrada indica una

20 reacción endotérmica en el reactor 141 que contiene el catalizador.

La segunda mezcla de gases reactantes 73' se puede calentar mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La segunda mezcla de gases reactantes 73' se puede calentar en el primer intercambiador de calor 205 de la pluralidad de intercambiadores de calor en el intercambiador de calor sección 204 del horno 201 del reformador.

25

La segunda mezcla de gases reactantes 73' se puede formar a partir de vapor 151 y una materia prima de hidrocarburo 71, que tiene una composición diferente de la materia prima durante el primer periodo de tiempo. La materia prima de hidrocarburo 71 para la segunda mezcla de gases reactantes 73' puede ser gas natural o alguna otra materia prima de hidrocarburo que contiene principalmente metano. La materia prima de hidrocarburo 71 se puede calentar mediante un intercambio de calor indirecto con el reformado 25 y/o mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. El hidrógeno 106 se puede mezclar con la materia prima de hidrocarburo y se hace pasar a una unidad de hidrodesulfuración 135 y/o reactor de hidrogenación 136 para formar una materia prima de hidrocarburo pre-acondicionada 72 que se mezcla con vapor 151. El hidrógeno 106 se puede suministrar del producto de gas de hidrógeno 30.

30

35

Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' a través del conducto de derivación 21 que no se hace pasar por el intercambiador de calor 302. La primera fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,BP}$ .

40

Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende hacer pasar una segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes 73' después del calentamiento (por ejemplo, en el intercambiador de calor 205) al intercambiador de calor 302. La segunda fracción o nada del segundo reaccionante mezcla de gases 73' tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,HX}$ , donde  $M_{2,HX}$ , es cero cuando ninguno de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se hace pasar al intercambiador de calor 302. Cuando la segunda fracción es distinta de cero, la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se enfría en el intercambiador de calor 302. La segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' puede enfriarse en el intercambiador de calor 302 mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación de la caldera, donde se hace pasar el agua de alimentación de la caldera a un tambor de vapor 782 para producir vapor como se ha descrito anteriormente para el enfriamiento de la primera fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73. La segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se puede enfriar por otras corrientes, así, como se ha descrito anteriormente para el enfriamiento de la primera fracción de la primera mezcla de gases reactantes 73.

45

50

Durante el segundo período de tiempo, el procedimiento puede comprender el calentamiento de la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' del conducto de derivación 21, y de la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' del intercambiador de calor 302, si es distinto de cero, mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La primera fracción, la segunda fracción, si no es cero, o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se puede calentar en segundo intercambiador de calor 206 de la pluralidad de intercambiador de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador. La primera fracción y la segunda fracción, si no es cero, se pueden combinar y calentarse posteriormente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100.

55

60

Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' del conducto de derivación 21 al reactor 141 que contiene el catalizador. La primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se introduce en el reactor 141 que

65

contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador. La alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,T}$ . La primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador en condiciones de reacción adecuadas, y un efluente formado a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se retira del reactor 141 que contiene el catalizador.

Cuando la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' es distinta de cero, el proceso comprende hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' del intercambiador de calor 302 al reactor 141 que contiene el catalizador. La segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se introduce en el reactor 141 que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador durante el segundo período de tiempo. La segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73' se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador. Como resultado, el efluente del reactor 141 que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes 73'.

La segunda de gases reactantes 73' (cualquiera o todos) se hace reaccionar en presencia de un catalizador bajo condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar la segunda mezcla de gases reactantes 73'. Las condiciones de reacción adecuadas son conocidas en la técnica. Las condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar la segunda mezcla de gases reactantes 73' pueden incluir una temperatura que varía de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 730 °C y una presión que varía de aproximadamente 0,2 MPa a aproximadamente 5,6 MPa.

La primera fracción y la segunda fracción, si no es cero, se pueden combinar y, posteriormente, se hacen pasar al reactor 141 que contiene el catalizador.

Durante el segundo período de tiempo, el proceso puede comprender calentar al menos una porción del efluente del reactor 141 que contiene el catalizador formado durante el segundo periodo de tiempo mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. La al menos una porción del efluente del reactor 141 que contiene el catalizador se puede calentar en el tercer intercambiador de calor 103 de la pluralidad de intercambiadores de calor en la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador.

Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende hacer pasar al menos una porción del efluente formado durante el segundo periodo de tiempo desde el reactor 141 que contiene el catalizador en el horno 201 del reformador. La al menos una porción del efluente se puede pasar del reactor 141 que contiene el catalizador al horno 201 del reformador después del calentamiento opcional mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión 100. El efluente es el efluente formado durante el segundo periodo de tiempo a partir de la al menos la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes 73'. La al menos una porción del efluente formado durante el segundo período de tiempo se introduce en una pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador en el horno 201 del reformador como una mezcla de gases de alimentación 15 del reformador. La mezcla de gases de alimentación 15 del reformador se hace reaccionar bajo las condiciones de reacción eficaces para formar un reformado 25 que comprende  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $H_2O$ . El reformado 25 formado durante el segundo período de tiempo se retira de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador.

Las condiciones de reacción eficaces para formar el reformado 25 en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador pueden comprender una temperatura que varía de 500 °C a 1000 °C y una presión comprendida entre 203 kPa y 5066 kPa (absoluta). La temperatura de las condiciones de reacción puede medirse por cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo, un termopar tipo J. La presión de la condición de reacción puede medirse por cualquier sensor de presión adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un medidor de presión como los disponibles por Mensor.

El reformado 25 formado durante el segundo período de tiempo puede procesarse adicionalmente mediante cualquier medio conocido para formar un producto de gas que contiene hidrógeno tal como hidrógeno de grado industrial y/o gas de síntesis.

Durante el segundo período de tiempo, el proceso puede comprender hacer pasar el reformado 25 (formado durante el segundo periodo de tiempo) de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador a una unidad de adsorción por oscilación de presión 501 como una unidad de adsorción por oscilación de presión para alimentación, separar la alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión para formar un producto de gas de hidrógeno 30 y un sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión. La descripción de la adsorción por oscilación de presión proporcionada para el primer período de tiempo se aplica *mutatis mutandis* al segundo período de tiempo.

Durante el segundo período de tiempo, el proceso comprende, además, someter a combustión una segunda cantidad de combustible 35, 36 con una segunda cantidad de gas oxidante 99 en la sección de combustión 203 del horno 201 del reformador externo a la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. El combustible 35, 36 y el gas oxidante 99 (es decir, aire de combustión) se queman en condiciones eficaces para

quemar la segunda cantidad de combustible 35, 36 para formar una segunda cantidad de producto de gas de combustión 100. La combustión del combustible genera calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación 15 del reformador dentro de la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador durante el segundo período de tiempo. La segunda cantidad de producto de gas de combustión 100 se retira de la sección de combustión 203 del horno 201 del reformador y se hace pasar a la sección 204 del intercambiador de calor del horno 201 del reformador.

La segunda cantidad de combustible 35, 36 puede comprender sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión y un combustible propio 35, que puede ser gas natural u otro combustible propio adecuado. El sub-producto de gas 36 de la unidad de adsorción por oscilación de presión se puede calentar mediante un intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor 515 como se conoce en la técnica.

La segunda cantidad de gas oxidante 99 se puede calentar en el intercambiador de calor 214.

La descripción del horno del reformador, las condiciones de funcionamiento del horno, y los quemadores proporcionados para el primer período de tiempo se aplica *mutatis mutandis* al segundo período de tiempo.

El proceso se caracteriza por que una mayor fracción de la mezcla de gases reactantes se hace pasar al intercambiador de calor 302 y una menor fracción pasa por alto el intercambiador de calor 302 cuando la composición de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador es tal que la reacción en el reactor 141 que contiene el catalizador es exotérmica (es decir, durante el primer periodo de tiempo) que cuando la composición de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador es tal que la reacción en el reactor 141 que contiene el catalizador es endotérmica (es decir, durante el segundo periodo de tiempo). Dicho de otra manera, la relación

$\left( \frac{M_{1,HX}}{M_{1,T}} \right)$  de la tasa de flujo másico de la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases

reactantes 73 que se ha hecho pasar al intercambiador de calor 302 con respecto al flujo másico total de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador durante el primer periodo de tiempo es mayor que la relación

$\left( \frac{M_{2,HX}}{M_{2,T}} \right)$  de la tasa de flujo másico de la segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes 73'

que se ha hecho pasar al intercambiador de calor 302 con respecto a la tasa de flujo másico total de la alimentación al reactor 141 que contiene el catalizador durante el segundo período de tiempo, es decir,  $\frac{M_{1,HX}}{M_{1,T}} > \frac{M_{2,HX}}{M_{2,T}}$ .

El proceso puede incluir características de control.

El proceso puede comprender determinar que la primera mezcla de gases reactantes 73 tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes 73 reacciona exotérmicamente, e iniciar las etapas del primer periodo de tiempo en respuesta a la determinación de que la primera mezcla de gases reactantes 73 tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes 73 reacciona exotérmicamente.

El procedimiento puede comprender determinar que la determinación de que la segunda mezcla de gases reactantes 73' tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes 73' reacciona endotérmicamente, e iniciar las etapas del segundo período de tiempo respuesta a la determinación de que la segunda mezcla de gases reactantes 73' tiene una composición tal que cuando se mezcla gas segundo reactante 73' se hace reaccionar en el reactor 141 que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes 73' reacciona endotérmicamente.

### Ejemplos

Aspen Plus® por Aspen Technology, Inc. se utilizó para simular el proceso utilizando alimentación de nafta o gas natural a través del proceso y aparato de la presente divulgación y también sin el intercambiador de calor 302. En cada uno de los ejemplos, se produce la misma cantidad de hidrógeno.

El consumo de energía térmica para la producción de hidrógeno para varios procesos se puede comparar utilizando la energía específica neta (NSE) que tiene unidades de J/Nm<sup>3</sup>, que se puede definir como

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

$HHV_{combustible}$  es el valor calorífico superior del combustible suplementario introducido en la sección de combustión ( $J/Nm^3$ ),

$F_{combustible}$  es la tasa de flujo del combustible ( $Nm^3/h$ ),

$HHV_{alimentación}$  es el valor de calentamiento más alto de la materia prima del reformador introducida en el reformador ( $J/Nm^3$ ),

$F_{alimentación}$  es la tasa de flujo de la materia prima de reformador ( $Nm^3/h$ ),

$\Delta H$  es la diferencia de entalpía entre el vapor de exportación y agua a 25 °C ( $J/kg$ ),

$F_{vapor}$  es el flujo másico del vapor de exportación ( $kg/h$ ), y

$HPR$  es la tasa de producción de hidrógeno ( $Nm^3/h$ ).

El consumo de energía térmica se compara en los ejemplos para demostrar el beneficio de la presente invención.

#### Ejemplo 1 – Alimentación con gas natural - Caso comparativo

Para la simulación del ejemplo 1, una alimentación con gas natural se combina con vapor para formar una mezcla de gases reactantes que tiene una relación molar normal de vapor a carbono utilizada para la alimentación con gas natural. En el ejemplo 1, se omite el intercambiador de calor 302. La mezcla de gases reactantes se calienta en el intercambiador de calor 205, se calienta en el intercambiador de calor 206 y se hace pasar al reactor 141 que contiene el catalizador. En el reactor 141, la mezcla de gases reactantes reacciona endotérmicamente y la temperatura de la mezcla de gases reactantes disminuye en 77 °C. La mezcla de gases reactantes se hace pasar al intercambiador de calor 103 donde se calienta y se introduce después como una mezcla de gases de alimentación del reformador en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La mezcla de gases de alimentación del reformador se hace reaccionar en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador para formar un reformado que se procesa para formar un producto de hidrógeno.

#### Ejemplo 2 – Alimentación con Nafta - Caso comparativo

Para la simulación del ejemplo 2, una alimentación de nafta se combina con vapor para formar una mezcla de gases reactantes que tiene una relación molar de vapor a carbono 0,2 mayor que el ejemplo 1 que utiliza alimentación con gas natural. Una mayor relación molar de vapor a carbono se utiliza para la nafta en comparación con el gas natural puesto que la nafta tiene una mayor tendencia a formar carbono en el catalizador del reformador. Los intercambiadores de calor 205, 206, y 103 en los ejemplos 1 y 2 tienen las mismas áreas de transferencia de calor y coeficientes de transferencia de calor.

La mezcla de gases reactantes se calienta en el intercambiador de calor 205, se calienta en el intercambiador de calor 206 y se hace pasar al reactor 141 que contiene el catalizador. La temperatura de la mezcla de gases reactantes en el ejemplo 2 es de 13 °C menos que en el ejemplo 1. En reactor 141, la mezcla de gases reactantes reacciona exotérmicamente y la temperatura de la mezcla de gases reactantes aumenta en 17 °C. La mezcla de gases reactantes se hace pasar al intercambiador de calor 103 donde se calienta a una temperatura que excede una temperatura diana deseada en 13 °C y se introduce como una mezcla de gases de alimentación del reformador en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La mezcla de gases de alimentación del reformador se hace reaccionar en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador para formar un reformado que se procesa para formar un producto de hidrógeno.

Cambiando las características de transferencia de calor para los intercambiadores de calor 205, 206, y 103 para evitar exceder la temperatura diana deseada para la operación con nafta se degradaría la eficacia de energía térmica para la operación con gas natural.

#### Ejemplo 3 - Alimentación con gas natural

Para la simulación del ejemplo 3, una alimentación con gas natural se combina con vapor para formar una mezcla de gases reactantes que tiene la misma relación molar de vapor a carbono que el ejemplo 1. En el ejemplo 3, se incluye el intercambiador de calor 302. Mediante la inclusión del intercambiador de calor 302, el sistema se puede diseñar para permitir una temperatura de entrada más alta al reactor 141 que contiene el catalizador para la operación con gas natural y todavía poder procesar la nafta. La temperatura de entrada al reactor 141 que contiene el catalizador es 34 °C mayor que en el ejemplo 1. La mezcla de gases reactantes se calienta en el intercambiador de calor 205, se enfría en el intercambiador de calor 302, se calienta en el intercambiador de calor 206 y se hace pasar al reactor 141 que contiene el catalizador. En el reactor 141, la mezcla de gases reactantes reacciona endotérmicamente y la temperatura de la mezcla de gases reactantes disminuye en 77 °C.

El consumo de energía térmica para el ejemplo 3 utilizando alimentación con gas natural es un 0,3 % menor que el consumo de energía térmica del ejemplo 1 que utiliza alimentación con gas natural.

Ejemplo 4 - Alimentación con nafta

5 Para la simulación del ejemplo 4, una alimentación con nafta se combina con vapor para formar una mezcla de gases reactantes que tiene la misma relación molar de vapor a carbono que el ejemplo 2. Los intercambiadores de calor 205, 302, 206, y 103 de los ejemplos 3 y 4 tienen las mismas áreas de transferencia de calor y coeficientes de transferencia de calor.

10 La mezcla de gases reactantes se calienta en el intercambiador de calor 205, se enfría en el intercambiador de calor 302, se calienta en el intercambiador de calor 206 y se hace pasar al reactor 141 que contiene el catalizador. Mediante el uso del intercambiador de calor 302, la temperatura de entrada al reactor 141 que contiene el catalizador se reduce en 53 °C en comparación con el ejemplo 3 con gas natural. En el reactor 141, la mezcla de gases reactantes reacciona exotérmicamente y la temperatura de la mezcla de gases reactantes se incrementa en 19 °C. La mezcla de gases reactantes se hace pasar al intercambiador de calor 103 donde se calienta a la temperatura diana deseada y se introduce como una mezcla de gases de alimentación del reformador en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador. La mezcla de gases de alimentación del reformador se hace reaccionar en la pluralidad de tubos 202 del reformador que contienen el catalizador para formar un reformado que se procesa para formar producto de hidrógeno.

25 El consumo de energía térmica del ejemplo 4 es el mismo que el consumo de energía del ejemplo 2 para la alimentación con nafta. Sin embargo, la temperatura de la mezcla de gases de alimentación del reformador se puede mantener a la temperatura diana deseada utilizando el intercambiador de calor 302, mientras que sin intercambiador de calor 302, la mezcla de gases de alimentación del reformador supera la temperatura diana deseada en 13 °C como se muestra en el ejemplo 2.

30 Estos ejemplos muestran que una eficacia energética mejorada se obtiene utilizando el intercambiador de calor 302 para la alimentación con gas natural, evitando temperaturas excesivas para la mezcla de gases de alimentación del reformador en la alimentación con nafta.

## REIVINDICACIONES

1. Un aparato para producir un producto que contiene hidrógeno, comprendiendo el aparato:

5 un reactor (141) que contiene el catalizador que tiene una entrada y una salida, la entrada para recibir una alimentación, la salida para descargar un efluente formado a partir de la alimentación;  
 un horno (201) del reformador que comprende una sección de combustión (203) y una sección (204) del intercambiador de calor, conteniendo la sección de combustión (203) una pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador  
 10 dispuestos operativamente para recibir al menos una porción del efluente descargado desde el reactor (141) que contiene el catalizador, conteniendo la sección (204) del intercambiador de calor una pluralidad de intercambiadores de calor, la sección (204) del intercambiador de calor dispuesta operativamente para recibir un producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);  
 un primer intercambiador de calor (205) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente  
 15 configurado para calentar una mezcla de gases reactantes mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100); y  
 un intercambiador de calor (302) que tiene una entrada y una salida, el intercambiador de calor (302) configurado operativamente para proporcionar el enfriamiento bajo demanda de al menos una fracción de la mezcla de gases reactantes desde el primer intercambiador (205) y descargue el al menos una fracción de la mezcla de gases  
 20 reactantes como un efluente desde la salida del intercambiador de calor (302), donde la entrada del reactor que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción del efluente desde la salida del intercambiador de calor (302) como al menos una porción de la alimentación al reactor que contiene el catalizador.

25 2. El aparato de la reivindicación 1, comprendiendo además el aparato:

un conducto de derivación (21); y  
 una o más válvulas, pudiendo la una o más válvulas dirigir fracciones separadas de la mezcla de gases reactantes del primer intercambiador de calor (205) al intercambiador de calor (302) y al conducto de derivación  
 30 (21);  
 en el que el intercambiador de calor (302) se configura operativamente para enfriar cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes que pasa a través del intercambiador de calor (302) preferentemente mediante un intercambio de calor indirecto con el agua de alimentación de la caldera, proporcionando así un enfriamiento bajo demanda; y  
 35 en el que el conducto de derivación (21) se dispone operativamente para dirigir cualquier fracción de la mezcla de gases reactantes que pasa a través del conducto de derivación a la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una segunda porción de la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador sin hacer pasar esa fracción de la mezcla de gases reactantes a través del intercambiador de calor (302).

40 3. El aparato de la reivindicación 2 que comprende además:

al menos uno de (i) un sensor de temperatura dispuesto operativamente para medir las temperaturas que se pueden relacionar con las temperaturas del efluente procedente del reactor (141) que contiene el catalizador y proporcionar señales en respuesta a las mismas, y (ii) una unidad de medición de composición dispuesta  
 45 operativamente para medir las composiciones que se pueden relacionar con las composiciones de la mezcla de gases reactantes (73) y proporcionar señales en respuesta a las mismas; y  
 un controlador (900) operativamente configurado para recibir las señales del al menos uno del sensor de temperatura (23) y la unidad de medición de composición, el controlador (900) configurado operativamente para generar señales de control en respuesta a la recepción de las señales;  
 50 en el que la una o más válvulas se configuran operativamente para recibir las señales de control generadas por el controlador (900) y responder a las señales de control desde el controlador (900).

4. El aparato de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3 que comprende además:

55 un segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor configurados operativamente para recibir esa fracción de la mezcla de gases reactantes que ha pasado a través del conducto de derivación y calentar esa fracción de la mezcla de gases reactantes que se hace pasar a través del conducto de derivación mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el  
 60 segundo intercambiador de calor de la pluralidad de intercambiadores de calor donde la entrada del reactor (141) que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir al menos una porción de esa fracción de la mezcla de gases reactantes que se hace pasar a través del conducto de derivación después de que al menos una porción de esa fracción de la mezcla de gases reactantes se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

65

5. El aparato de la reivindicación anterior en el que:

el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar la al menos una porción del efluente descargado de la salida del intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) donde la entrada del reactor  
 5 que contiene el catalizador se dispone operativamente para recibir la al menos una porción del efluente desde la salida del intercambiador de calor (302) después de que la al menos una porción del efluente se caliente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el segundo intercambiador de calor (206) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

10 6. El aparato de la reivindicación 4 o reivindicación 5 que comprende además:

un tercer intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor operativamente configurado para calentar la al menos una porción del efluente descargado del reactor (141) que contiene el catalizador mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100), donde la pluralidad de tubos del  
 15 reformador que contienen el catalizador se disponen operativamente para recibir la al menos una porción del efluente descargado desde el reactor que contiene el catalizador después de que la al menos una porción del efluente se caliente mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100) en el tercer intercambiador de calor (103) de la pluralidad de intercambiadores de calor.

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

20 una unidad de adsorción por oscilación de presión (501) dispuesta operativamente para recibir al menos una porción de un reformado descargado de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, el reformado (25) formado a partir de la al menos una porción del efluente descargado del reactor (141) que contiene el catalizador, la unidad de adsorción por oscilación de presión (501) configurada operativamente para separar la al menos una porción del reformado para formar un producto de gas de hidrógeno (30) y una sub-producto de gas (36)  
 25 de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

8. Un proceso para producir un producto que contiene hidrógeno,

en el que durante un primer periodo de tiempo, el procedimiento comprende:

30 calentar una primera mezcla de gases reactantes que comprende vapor y un primer grupo de los hidrocarburos;

hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes después del calentamiento a un intercambiador de calor (302) enfriando de este modo la primera fracción o la totalidad de  
 35 la primera mezcla de gases reactantes en el intercambiador de calor (302), la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes se hacen pasar al intercambiador de calor (302) que tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,HX}$ ;

hacer pasar una segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes después del calentamiento a un conducto de derivación (21) que no se hace pasar por el intercambiador de calor (302), la  
 40 segunda fracción o nada de la primera mezcla de gases reactantes que tiene una tasa de flujo másico,  $M_{1,BP}$ , donde  $M_{1,BP}$  es cero cuando nada de la primera mezcla de gases reactantes se hace pasar al conducto de derivación (21);

hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la primera fracción o la totalidad de la  
 45 primera mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador, teniendo la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador una tasa de flujo másico,  $M_{1,T}$ , hacer reaccionar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, y eliminando un efluente formado a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de  
 50 gases reactantes del reactor (141) que contiene el catalizador;

hacer pasar al menos una porción del efluente del reactor (141) que contiene el catalizador a un horno (201) del reformador, presentando la al menos una porción del efluente en una pluralidad de tubos (202) del  
 reformador que contienen el catalizador en el horno (201) del reformador como una mezcla de gases de alimentación (15) del reformador, hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador en  
 55 una reacción de reformado en condiciones de reacción eficaces para formar un reformado (25) que comprende  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $H_2O$ , y retirar el reformado (25) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador;

someter a combustión una primera cantidad de combustible (35, 36) con una primera cantidad de gas oxidante (99) en una sección de combustión (203) del horno (201) del reformador externo a la pluralidad de  
 60 tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en condiciones eficaces para quemar el combustible (35, 36) para formar una primera cantidad de producto de gas de combustión (100) y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador dentro de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, y retirar la primera cantidad de producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);

65 en el que durante un segundo período de tiempo, el proceso comprende:

calentar una segunda mezcla de gases reactantes que comprende vapor y un segundo grupo de hidrocarburos;

hacer pasar una primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes después del calentamiento a través del conducto de derivación (21) que no se hace pasar por el intercambiador de calor (302), la primera fracción de la segunda mezcla de gases reactantes tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,BP}$ ;

5 hacer pasar una segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes después del calentamiento al intercambiador de calor (302), teniendo la segunda fracción o nada de la segunda mezcla de gases reactantes una tasa de flujo másico,  $M_{2,HX}$ , donde  $M_{2,HX}$  es cero cuando nada de la segunda mezcla de gases reactantes se hace pasar al intercambiador de calor (302), donde la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes se enfría en el intercambiador de calor (302) si la segunda fracción se ha hecho pasar al intercambiador de calor (302);

10 hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos una porción de una alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador (durante el segundo periodo de tiempo), la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador tiene una tasa de flujo másico,  $M_{2,T}$ , hacer reaccionar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, y retirar un efluente formado a partir de al menos la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes del reactor (141) que contiene el catalizador;

15 hacer pasar al menos una porción del efluente del reactor (141) que contiene el catalizador para el horno (201) del reformador, presentando la al menos una porción del efluente en una pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en el horno (201) del reformador como una mezcla de gases de alimentación (15) del reformador, hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación del reformador (15) en condiciones de reacción eficaces para formar un reformado (25) que comprende  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , y  $H_2O$ , y retirar el reformado (25) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador;

20 someter a combustión una segunda cantidad de combustible (35, 36) con una segunda cantidad de gas oxidante (99) en la sección de combustión (203) del horno (201) del reformador externo a la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador en condiciones eficaces para quemar la segunda cantidad de combustible (35, 36) para formar una segunda cantidad de producto de gas de combustión (100) y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gases de alimentación (15) del reformador dentro de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador, y retirar la segunda cantidad de producto de gas de combustión (100) de la sección de combustión (203);

25

en el que la primera mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes reacciona exotérmicamente;

35 en el que la segunda mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes reacciona endotérmicamente; y

$$\text{en el que } \frac{M_{1,HX}}{M_{1,T}} > \frac{M_{2,HX}}{M_{2,T}} .$$

9. El proceso de la reivindicación 8, en el que durante el primer periodo de tiempo el proceso comprende además: hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, presentando la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador, introduciendo la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, en el que el efluente procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes.

40

10. El proceso de la reivindicación 8 o aspecto 9, en el que durante el segundo período de tiempo el proceso comprende además:

50

hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, introducir la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador como al menos otra porción de la alimentación al reactor (141) que contiene el catalizador, hacer reaccionar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, en el que el efluente procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se forma también a partir de la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes.

55

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10

en el que la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes se enfría en el intercambiador de calor (302) mediante un intercambio de calor indirecto con agua de alimentación de la caldera.

60

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11

en el que al hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes del



intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, la primera fracción o la totalidad de la primera mezcla de gases reactantes se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100);

5 en el que al hacer pasar la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes, si no es cero, del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda fracción de la primera mezcla de gases reactantes se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100);

10 en el que al hacer pasar la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes del conducto de derivación (21) al reactor (141) que contiene el catalizador, la primera fracción o la totalidad de la segunda mezcla de gases reactantes se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100); y

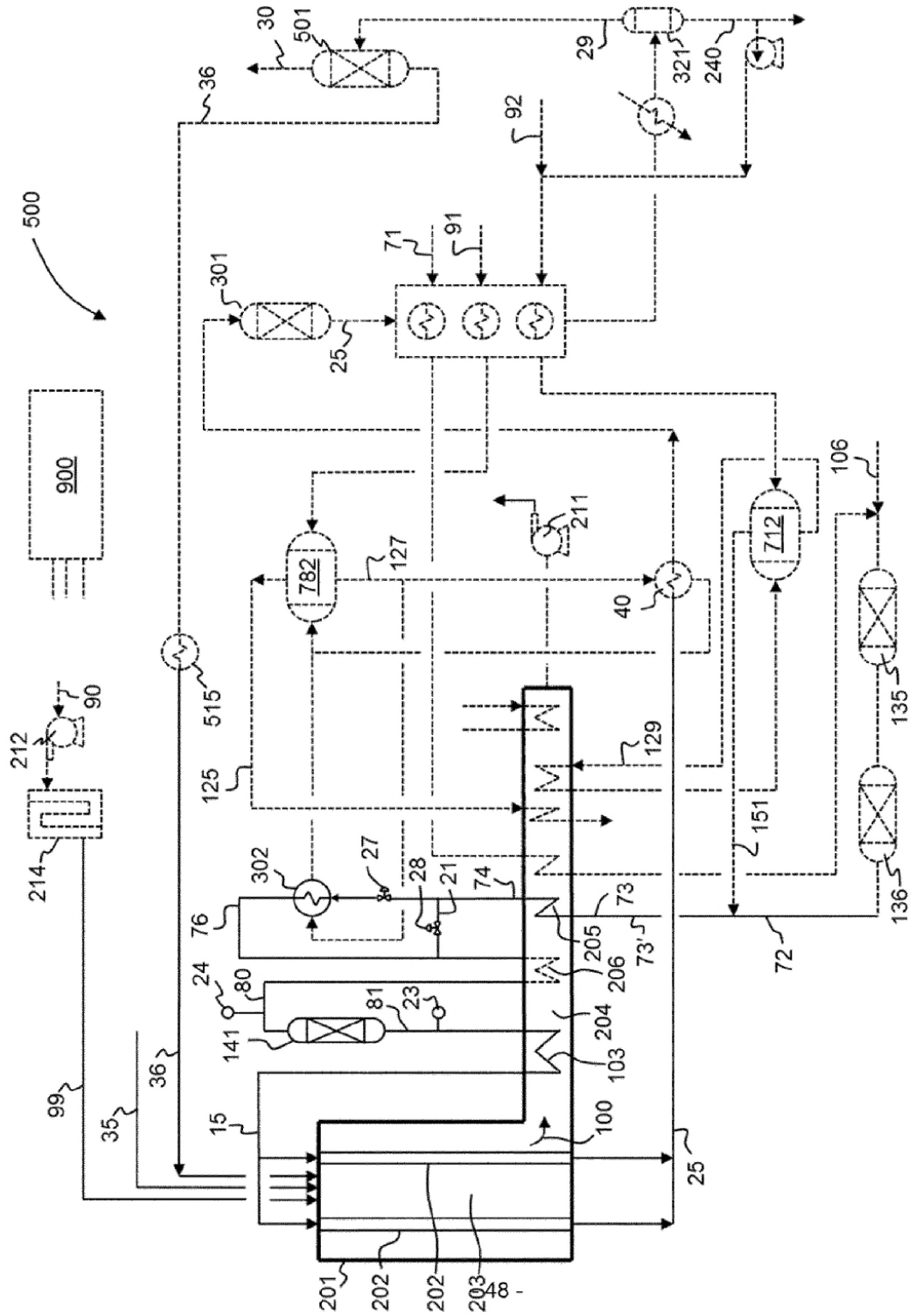
en el que al hacer pasar la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes, si no es cero, del intercambiador de calor (302) al reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda fracción de la segunda mezcla de gases reactantes se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100).

15 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 en el que cuando la al menos una porción del efluente (81) procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se hace pasar desde el reactor (141) que contiene el catalizador al horno (201) del reformador, la al menos una porción del efluente procedente del reactor (141) que contiene el catalizador se calienta mediante un intercambio de calor indirecto con el producto de gas de combustión (100).

20 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 que comprende además hacer pasar el reformado (25) de la pluralidad de tubos (202) del reformador que contienen el catalizador a una unidad de adsorción por oscilación de presión (501) como una alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión, que separa la alimentación de la unidad de adsorción por oscilación de presión para formar un producto de gas de hidrógeno (30) y una sub-producto de gas (36) de la unidad de adsorción por oscilación de presión.

25 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 que comprende además:  
30 al menos uno de (i) determinar que la primera mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes reacciona exotérmicamente, y el inicio las etapas para el primer periodo de tiempo en respuesta a la determinación de que la primera mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la primera mezcla de gases reactantes reacciona exotérmicamente, y (ii) determinar que la segunda mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes reacciona endotérmicamente, y el inicio de las etapas para el segundo periodo de tiempo en respuesta a la determinación de que la segunda mezcla de gases reactantes tiene una composición tal que cuando se hace reaccionar la segunda mezcla de gases reactantes en el reactor (141) que contiene el catalizador, la segunda mezcla de gases reactantes reacciona endotérmicamente.

40



FIGURA