

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 104**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013** **E 13189954 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 2865638**

54 Título: **Procedimiento de producción de hidrógeno con vapor de exportación en alta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PENG, XIANG-DONG y
ZAGNOLI, DAVID ANTHONY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 687 104 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

Procedimiento de producción de hidrógeno con vapor de exportación en alta

Antecedentes

5 El vapor de exportación a menudo se produce a partir de procesos catalíticos de reformado de hidrocarburo con vapor para recuperar el calor que de otro modo se desearía a la atmósfera y, por lo tanto, se desperdiciaría. Sin embargo, como la cantidad de vapor de exportación producido se incrementa más allá de un límite de umbral, se degrada la eficiencia energética del proceso de reformado de hidrocarburo con vapor catalítico en general. A medida que se produce más vapor de exportación, los procesos convencionales de reformado con vapor de hidrocarburos deben quemar más combustible y reducir el calor de alto nivel que de otro modo calentaría el aire de combustión y otras
10 corrientes de proceso para calentar el agua a bajo nivel y generar vapor de exportación. Esta falta de coincidencia en la fuente de calor y el disipador de calor da como resultado la combustión de combustible adicional y aumenta la cantidad de gas producto de combustión (gases de combustión) formado y por lo tanto aumenta la pérdida de calor al medio ambiente a través de las pérdidas de gases de combustión.

15 La industria desea mejorar la eficiencia energética de los procesos catalíticos de reformado de hidrocarburo con vapor al aumentar la cantidad de vapor de exportación producido.

Breve resumen

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un producto que contiene hidrógeno y un producto de vapor. La presente invención es particularmente útil para producir cantidades incrementadas de vapor de exportación.

20 Hay varios aspectos del procedimiento como se detalla a continuación. A continuación, se describirán los aspectos específicos del procedimiento. Los números de referencia y expresiones indicados entre paréntesis se refieren a realizaciones de ejemplo explicadas más adelante con referencia a las figuras y se proporcionan para la conveniencia del lector. Los números de referencia y las expresiones son, sin embargo, solo ilustrativos y no limitan el aspecto a ningún componente o característica específica de la realización ejemplo. Los aspectos se pueden formular como reivindicaciones en las que los números de referencia y las expresiones establecidas entre paréntesis se omiten o reemplazan por otros según corresponda.

Aspecto 1 Un procedimiento para producir un producto que contiene hidrógeno (105) y un producto de vapor (150), el procedimiento comprende:

30 (a) introducir una mezcla de gas de alimentación del reformador (15) en una pluralidad de tubos reformadores (20) que contienen catalizador en un horno reformador (10), haciendo reaccionar la mezcla de gas de alimentación del reformador (15) en una reacción de reformado en condiciones de reacción efectivas 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 que contienen catalizador (20);

35 (b) quemar un combustible (5) con un gas oxidante calentado (7) en una sección de combustión (30) del horno reformador (10) externo a la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador (20) en condiciones efectivas para quemar el combustible (5) para formar un gas de producto de combustión (35) y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación del reformador (15) dentro de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador (20) y retirar el gas producto de combustión (35) de la sección de combustión (30);

40 (c) calentar un gas oxidante (3) por transferencia de calor indirecta con el gas de producto de combustión (35) desde la sección de combustión (30) formando así el gas oxidante calentado (7) y enfriar el gas producto de combustión;

(d) calentar una primera corriente de alimentación de agua (87) por transferencia de calor indirecta con el gas de producto de combustión (35) enfriando adicionalmente el gas producto de combustión, en donde se extrae calor del gas producto de combustión para calentar el gas oxidante (3) antes de extraer calor del gas producto de combustión para calentar la primera corriente de alimentación de agua (87);

45 (e) calentar una segunda corriente de alimentación de agua (85) por transferencia de calor indirecta con el reformado (25) retirado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador (20);

50 (f) pasar la primera corriente de alimentación de agua (87) y la segunda corriente de alimentación de agua (85) a un desaireador (110), pasando la primera corriente de alimentación de agua al desaireador (110) después de ser calentada por el gas producto de combustión, la segunda corriente de alimentación de agua se pasa al desaireador (110) después de ser calentada por el reformado (25), introduciendo vapor en el desaireador o formando vapor in situ calentando o evaporando, extrayendo gases disueltos de la primera corriente de alimentación de agua (87) y de la segunda corriente de alimentación de agua (85) en el desaireador (110), retirando una corriente de ventilación (17) del desaireador (110), la corriente de ventilación (17) que comprende vapor y gases formados a partir de los gases disueltos extraídos por arrastre de la primera corriente de alimentación de agua (87) y de la segunda corriente de

alimentación de agua (85), y retirar una corriente de agua de alimentación de caldera (123) del desaireador (110), comprendiendo la corriente de agua de alimentación de caldera (123) al menos una porción del primera corriente de alimentación de agua (87) y al menos una parte de la segunda corriente de alimentación de agua (85);

5 (g) formar el producto que contiene hidrógeno (105) a partir del reformado (25) después de que el reformado (25) ha calentado la segunda corriente de alimentación de agua (85); y

(h) formar el producto de vapor (150) a partir de al menos una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera 123 retirada del desaireador (110).

10 Aspecto 2 El procedimiento del aspecto 1, en el que el producto que contiene hidrógeno (105) tiene una relación de caudal másico, m_{H_2} , el producto de vapor (150) exportado desde el proceso tiene un caudal másico, m_{steam} , la mezcla de gas de alimentación del reformador (15) tiene un caudal másico de la mezcla de gas de alimentación del reformador, la primera corriente de alimentación de agua (87) tiene un caudal másico de la primera corriente de alimentación de agua, la segunda corriente de alimentación de agua (85) tiene un caudal másico de la segunda corriente de alimentación de agua, el combustible (5) tiene un caudal másico de combustible, el gas oxidante (3) tiene un caudal másico de gas oxidante, y en el que el caudal másico de la mezcla de gas de alimentación del reformador, el caudal másico de la primera corriente de alimentación de agua, el caudal másico de la segunda corriente de alimentación de

$$12 \leq \frac{m_{steam}}{m_{H_2}} \leq 25.$$

agua, el caudal másico del combustible y el caudal másico de gas oxidante son tales que

Aspecto 3 El procedimiento del aspecto 1 o el aspecto 2 en el que la etapa de calentar el gas oxidante (3) mediante transferencia de calor indirecta con el gas de producto de combustión (35) comprende:

20 (c1) calentar una primera corriente de agua de alimentación de caldera (124) por transferencia de calor indirecta con el gas de producto de combustión (35);

(c2) pasar al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) desde la etapa (c1) a un primer intercambiador de calor (180); y

(c3) calentar el gas oxidante (3) mediante transferencia de calor indirecta con la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) en el primer intercambiador de calor (180).

25 Aspecto 4 El procedimiento del aspecto 3 que comprende además:

pasar la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) desde el primer intercambiador de calor (180) a un tercer intercambiador de calor (78); y

calentar la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera mediante transferencia de calor indirecta con el reformado (25) en el tercer intercambiador de calor (78).

30 Aspecto 5 El procedimiento del aspecto 3 o el aspecto 4 que comprende además:

pasar al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) desde la etapa (c1) a un segundo intercambiador de calor (170); y

calentar al menos una porción del combustible 5 mediante transferencia de calor indirecta con la al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) en el segundo intercambiador de calor (170).

35 Aspecto 6 El procedimiento del aspecto 5 que comprende además:

pasar la al menos otra porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera (124) desde el segundo intercambiador de calor (170) a un tercer intercambiador de calor (78); y

calentar la al menos otra porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera (124) mediante transferencia de calor indirecta con el reformado (25) en el tercer intercambiador de calor (78).

40 Aspecto 7 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 3 a 6 que comprende además:

introducir una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) desde la etapa (c1) en un tambor de vapor (120).

45 Aspecto 8 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 3 a 7 en el que la primera corriente de agua de alimentación de la caldera (124) calentada en la etapa (c1) se forma a partir de una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera (123) retirada del desaireador (110) y al menos una de al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde el tercer intercambiador de calor (78), y la al menos otra porción de la primera caldera alimenta la corriente de agua desde el tercer intercambiador de calor (78).

Aspecto 9 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 8 en el que el gas oxidante (3) se calienta adicionalmente mediante transferencia de calor indirecta con el reformado (25).

Aspecto 10 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 9, en el que el gas oxidante (3) se calienta a una temperatura que varía de 100°C a 260°C.

5 Aspecto 11 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 10, en el que la primera corriente de alimentación de agua (87) se calienta mediante el gas de producto de combustión (35) en la etapa (d) a una temperatura que varía de 65°C a 125°C.

10 Aspecto 12 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 11 en el que el gas producto de combustión se enfría a una temperatura que varía de 50°C a 125°C o de 55°C a 95°C como resultado del calentamiento de la primera corriente de alimentación de agua.

Aspecto 13 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 12, en el que la segunda corriente de alimentación de agua (85) se calienta mediante el reformado (25) en la etapa (e) a una temperatura que varía de 65°C a 125°C.

15 Aspecto 14 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 13 en el que la etapa de formar el producto que contiene hidrógeno (105) comprende separar al menos una porción del reformado mediante adsorción por oscilación de presión para producir el producto que contiene hidrógeno (105) y un gas subproducto (115).

Aspecto 15 El procedimiento del aspecto 14 en el que el combustible (5) comprende el subproducto de gas (115) y un combustible suplementario (119; 118).

20 Aspecto 16 El procedimiento del aspecto 15 comprende además introducir un material de alimentación de hidrocarburo (75; 117) en una unidad de hidrodesulfuración (155; 165) para eliminar el azufre de la carga de alimentación de hidrocarburo y formar el combustible suplementario (119; 118) a partir de al menos una porción de dicho material de alimentación de hidrocarburo obtenido de la unidad de hidrodesulfuración.

Aspecto 17 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 14 a 16 en el que el subproducto de gas (115) se calienta mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión (35) y/o el reformado (25) a una temperatura que varía desde 100°C hasta 260°C.

25 Aspecto 18 El procedimiento de uno cualquiera de los aspectos 1 a 17 en el que al menos una porción del combustible se calienta mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión y/o el reformado a una temperatura que varía de 100°C a 260°C.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

30 FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso para un procedimiento de reformado de hidrocarburo con vapor de acuerdo con el presente procedimiento.

FIG. 2 es un diagrama de flujo de proceso para un procedimiento de reformado de vapor-hidrocarburo según el presente procedimiento que incluye un circuito de agua circulante para extraer calor del reformado y el gas de producto de combustión para calentar el gas oxidante (aire de combustión) y/o el combustible para combustión en el horno reformador.

35 FIG. 3 es un diagrama de flujo de proceso para un procedimiento de reformado de vapor-hidrocarburo comparativo.

Descripción detallada

40 La siguiente descripción detallada proporciona solo realizaciones ejemplares preferidas, y no pretende limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención. Más bien, la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares preferidas proporcionará a los expertos en la técnica una descripción habilitante para implementar las realizaciones ejemplares preferidas de la invención, entendiéndose que pueden realizarse diversos cambios en la función y disposición de los elementos sin salir del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones.

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

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

El término "y/o" colocado entre una primera entidad y una segunda entidad significa uno de (1) la primera entidad, (2) la segunda entidad y (3) la primera entidad y la segunda entidad. 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.

5 El término "pluralidad" significa dos o más a menos que se recite explícitamente para requerir más de dos, por ejemplo, "una pluralidad de tres o más" que significa tres o más.

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

10 Como se usa en el presente documento, una "porción dividida" de una corriente es una porción que tiene la misma composición química que la corriente de la que se tomó.

Como se usa en este documento, "primero", "segundo", "tercero", etc. se usan para distinguir entre una pluralidad de características y/o etapas y no indican la posición relativa en tiempo o espacio.

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

El término "empobrecido" significa que tiene una concentración en % en moles menor del componente indicado que la corriente original a partir de la cual se formó. "Agotado" no significa que la corriente carece completamente del componente indicado.

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

Como se usa en el presente documento, las unidades para presión son presión absoluta, no presión manométrica, a menos que se indique específicamente que es presión manométrica.

25 Como se usa en el presente documento, "reformar" o "una corriente de reformado" es cualquier corriente que comprenda hidrógeno y monóxido de carbono formados a partir de la reacción de reformado de un hidrocarburo y vapor.

30 Como se usa en el presente documento, "transferencia de calor indirecta" es la transferencia de calor de una corriente a otra corriente en la que las corrientes no se mezclan entre sí. La transferencia de calor indirecta incluye, por ejemplo, la transferencia de calor desde 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 desde un primer fluido a un segundo fluido donde se usa un fluido de trabajo intermedio para transportar el calor desde el primer fluido al segundo fluido. El primer fluido puede evaporar un fluido de trabajo, por ejemplo, agua a vapor, en un evaporador, el fluido de trabajo puede pasar a otro intercambiador de calor o condensador, donde el fluido de trabajo transfiere calor al segundo fluido. La transferencia de calor indirecta desde el primer fluido a un segundo fluido usando un fluido de trabajo puede acomodarse usando un tubo de calor, termosifón, caldera de caldera o similar.

35 Tal como se usa en la presente memoria, "transferencia directa de calor" es la transferencia de calor de una corriente a otra corriente en la que las corrientes se mezclan íntimamente juntas. 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.

40 En las reivindicaciones, las letras se pueden usar para identificar las etapas del procedimiento reivindicado (por ejemplo, (a), (b), (c), (d), etc.). Estas letras se usan para ayudar a referirse a las etapas de procedimiento y no están destinadas a indicar el orden en el que se realizan las etapas reivindicadas, a menos que, y solo en la medida en que tal orden se recite específicamente en las reivindicaciones.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un producto que contiene hidrógeno (por ejemplo, hidrógeno o gas de síntesis) y un producto de vapor (es decir, vapor de exportación). El producto que contiene H₂ puede ser, por ejemplo, un gas producto H₂ purificado o un producto de gas de síntesis que tiene una relación molar H₂:CO deseada.

50 El procedimiento se describe con referencia a los dibujos, en los que los mismos números de referencia se refieren a elementos similares en todos los dibujos. Además, los números de referencia que se introducen en la memoria descriptiva en asociación con una figura de dibujo se pueden repetir en una o más figuras posteriores sin descripción adicional en la especificación con el fin de proporcionar contexto para otras características.

El procedimiento usa un reformado catalítico de vapor-hidrocarburo. El reformado catalítica de vapor-hidrocarburo, también llamado reformado de metano con vapor (SMR), reformado de vapor catalítico o reformado de vapor, se define como cualquier proceso usado para convertir el material de alimentación de reformador en reformado por reacción

con vapor sobre un catalizador. El reformado, también llamado gas de síntesis, o simplemente gas de síntesis, tal como se usa en este documento, es cualquier mezcla que comprende hidrógeno y monóxido de carbono. La reacción de reformado es una reacción endotérmica y puede ser generalmente descrita como $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2 + n)H_2$. El hidrógeno se genera cuando se genera el reformado.

- 5 La FIG. 1 y FIG. 2 son diagramas de flujo de proceso para un procedimiento de reforma de hidrocarburo con vapor catalítico adecuado para llevar a cabo el presente procedimiento.

10 El procedimiento comprende introducir una mezcla de gas de alimentación del reformador 15 en una pluralidad de tubos del reformador que contienen catalizador 20 en un horno reformador 10, hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación del reformador 15 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 de la pluralidad de tubos que contienen catalizador 20 del horno reformador 10.

15 La mezcla 15 de gas de alimentación del reformador puede ser cualquier mezcla de gas de alimentación adecuada para introducir en un reformador de hidrocarburo con vapor catalítico para formar un reformado. La mezcla de gas de alimentación del reformador 15 puede comprender un material de alimentación de hidrocarburo 75 que se ha desulfurado y vapor de agua 151, y/o una mezcla de material de alimentación hidrocarburo preformada y vapor. La alimentación de hidrocarburo se puede preformar con vapor en un prerreformador adiabático (no mostrado) o preformador calentado por convección (no mostrado) para formar la alimentación de hidrocarburo preformada. La alimentación puede ser gas natural, metano, nafta, propano, gas combustible de refinería, gas residual de refinería u otra alimentación de reformador adecuada conocida en la técnica.

20 La reacción de reformado tiene lugar en la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 20 en el horno reformador 10. Un horno reformador, también llamado reformador con vapor catalítico, reformador de metano con vapor y reformador de hidrocarburo con vapor, se define aquí como cualquier horno a fuego utilizado para convertir alimentación que contiene hidrógeno elemental y carbono para reformar mediante una reacción con vapor sobre un catalizador con calor proporcionado por la combustión de un combustible.

25 Los hornos reformadores con una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, es decir, reformadores tubulares, son bien conocidos en la técnica. Se puede usar cualquier cantidad adecuada de tubos reformadores que contengan catalizador. Se conocen materiales y procedimientos de construcción adecuados. El catalizador en los tubos reformadores que contienen catalizador puede ser cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un catalizador soportado que comprende níquel.

30 Las condiciones de reacción efectivas para formar el reformado 25 en la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 20 pueden comprender una temperatura que varía de $500^\circ C$ a $1000^\circ C$ y una presión que varía de 203 kPa a 5,066 kPa (absoluta). La temperatura de la condición de reacción puede medirse mediante cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo, un termopar de tipo J. La presión de la condición de reacción puede medirse por cualquier sensor de presión adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un manómetro disponible de
35 Mensor.

40 El procedimiento comprende quemar un combustible 5 con un gas oxidante 7 calentado en una sección de combustión 30 del horno reformador 10 externo a la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 20 en condiciones efectivas para quemar el combustible 5 para formar un gas de producto de combustión 35 y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación 15 del reformador dentro de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 20. El gas de producto de combustión 35 se retira de la sección de combustión 30 del horno reformador y se pasa a la sección de convección 45 del horno reformador para suministrar calor a otras corrientes de proceso. La sección de combustión (también denominada radiante, radiación o sección radiativa) del horno reformador es la parte del horno reformador que contiene la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador. La sección de convección del horno reformador es la parte del horno reformador que contiene
45 intercambiadores de calor distintos de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador. Los intercambiadores de calor en la sección de convección pueden ser fluidos de proceso de calentamiento distintos de reformado, tales como agua/vapor, aire, gas subproducto, gas de alimentación del reformador antes de la introducción en los tubos reformadores que contienen catalizador, etc.

50 Las condiciones efectivas para quemar el combustible pueden comprender una temperatura que varía de $600^\circ C$ a $1500^\circ C$ y una presión que varía de 99 kPa a 101,4 kPa (absoluta). La temperatura puede medirse mediante un termopar, un pirómetro óptico o cualquier otro dispositivo calibrado de medición de temperatura conocido en la técnica para medir temperaturas en horno. La presión puede medirse con cualquier sensor de presión adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un manómetro disponible de Mensor.

55 El combustible 5 puede comprender un gas subproducto 115 de un adsorbedor de oscilación de presión 100 y un combustible suplementario 118; 119 a menudo llamado combustible de compensación. El gas subproducto 115 puede calentarse antes de usarse como combustible 5. El gas subproducto 115 puede calentarse mediante transferencia de calor indirecta con los productos de combustión gas y/o el reformado. El gas subproducto 115 puede calentarse a una temperatura que varía de $100^\circ C$ a $260^\circ C$.

Combustible suplementario (combustible de compensación) generalmente contiene azufre que se convierte en SO_3 en el gas producto de combustión durante la combustión. El SO_3 condensará y corroerá el equipo de recuperación de calor cuando la temperatura del gas producto de combustión tenga una temperatura inferior a 121°C aproximadamente.

- 5 En el presente procedimiento, el azufre se puede eliminar del combustible suplementario usando la unidad de hidrosulfuración 155 y/o la unidad de hidrosulfuración 165. Alternativamente, el equipo de recuperación de calor puede ser reemplazado regularmente (es decir, utilizando intercambiadores de calor de sacrificio) y/o se pueden usar materiales resistentes a la corrosión en la construcción del equipo de intercambio de calor.

- 10 Como se ilustra en las Figs. 1 y 2, el procedimiento puede comprender introducir un material de alimentación de hidrocarburo 117 junto con hidrógeno 107 en una unidad de hidrosulfuración 165 para eliminar el azufre del material de alimentación de hidrocarburo formando así el combustible complementario 118. El hidrógeno 107 para hidrosulfuración se puede agregar al material de alimentación antes o después de calentar el material de alimentación de hidrocarburo 75. El producto de hidrógeno 105 se puede usar para proporcionar hidrógeno 107. Alternativamente, o adicionalmente, el procedimiento puede comprender introducir un material de alimentación de hidrocarburo 75 junto con hidrógeno 106 en una unidad de hidrosulfuración 155 para eliminar el azufre del material de alimentación de hidrocarburo para formar la mezcla de gas de alimentación del reformador 15 de una primera porción y el combustible suplementario 119 de una segunda porción. El hidrógeno 106 para hidrosulfuración se puede agregar al material de alimentación antes o después de calentar el material de alimentación de hidrocarburo 75. El producto de hidrógeno 105 se puede usar para proporcionar hidrógeno 106. El material de alimentación de hidrocarburo 117 puede ser de la misma fuente o una fuente diferente que el material de alimentación de hidrocarburo 75.

- 25 Como se ilustra en la FIG. 2, calentando el gas subproducto 115 por transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión 35 el calentando abarca un fluido de trabajo (por ejemplo agua) por transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión 35 en el intercambiador de calor 46 y calentamiento del gas subproducto 115 por transferencia de calor indirecta con el fluido de trabajo calentado en el intercambiador de calor 170. El calentamiento del gas subproducto mediante transferencia de calor indirecta con el reformado 25 incluye calentar un fluido de trabajo (por ejemplo, agua) mediante transferencia de calor indirecta con el reformado 25 en el intercambiador de calor 78 y calentar el gas subproducto por transferencia de calor indirecta con el fluido de trabajo calentado en el intercambiador de calor 170. Se puede extraer calor del gas 35 del producto de combustión y/o del reformado 25. El reformado y/o el gas producto de combustión pueden usarse para calentar agua que se usa para calentar el gas subproducto. El agua puede calentarse a una temperatura que varía entre 100°C y 270°C . El agua caliente puede ser agua de alimentación de la caldera obtenida de la red de agua de alimentación de la caldera. El agua caliente puede ser agua caliente de un circuito cerrado separado de agua/vapor en circulación.

- 35 Como se ilustra en la FIG. 2, una porción del agua de alimentación de la caldera 123 se puede pasar a un circuito de agua/vapor en circulación. El agua en el circuito puede pasar al intercambiador de calor 46 para ser calentada por gas producto de combustión 35. Una porción del agua calentada puede pasarse al tambor 120 de vapor y otra parte del agua circulante puede calentar uno o ambos gases subproducto 115 en el intercambiador de calor 170 y el gas oxidante 3 en el intercambiador de calor 180. El agua circulante puede pasarse entonces al intercambiador de calor 78 para ser calentada por el reformado 25.

- 40 El procedimiento comprende calentar un gas oxidante 3 por transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión 35 de la sección de combustión 30 formando así el gas oxidante calentado 7 y enfriando el gas producto de combustión 35. El gas oxidante 3 puede calentarse mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión 35 sin el uso de un fluido de trabajo intermedio como se muestra en la FIG. 1, donde el gas oxidante 3 y el gas producto de combustión intercambian calor en el intercambiador de calor 4. Alternativamente, el gas oxidante 3 puede calentarse mediante intercambio de calor indirecto con el gas producto de combustión 35 usando un fluido de trabajo intermedio (por ejemplo, agua) como se muestra en la FIG. 2. El gas oxidante 3 puede calentarse a una temperatura que varía de 100°C a 260°C .

- 50 El gas oxidante 3 es un gas que contiene oxígeno y puede ser aire, aire enriquecido con oxígeno, aire empobrecido en oxígeno, oxígeno de calidad industrial o cualquier otro gas que contenga oxígeno conocido para uso en un horno reformador para combustión. Por ejemplo, como se muestra en las Figs. 1 y 2, el aire 130 puede comprimirse en el compresor 135, calentarse y pasar al horno reformador como gas oxidante calentado 7.

Si el combustible y/o el gas oxidante comprenden nitrógeno, el gas producto de combustión también comprenderá nitrógeno.

- 55 El procedimiento comprende calentar una primera corriente de alimentación de agua 87 mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión 35 enfriando de este modo el gas producto de combustión. Como se muestra en las Figs. 1 y 2, se extrae calor del gas producto de combustión 35 para calentar el gas oxidante 3 antes de extraer calor del gas producto de combustión 35 para calentar la primera corriente 87 de alimentación de agua. Se usa un calor de alto nivel (temperatura más alta) para calentar el gas oxidante y se usa un calor de bajo nivel (temperatura más baja) para calentar la primera corriente de alimentación de agua 87.

La primera corriente de alimentación de agua 87 proporciona una porción de lo que típicamente se denomina "agua de reposición" al proceso de reformado. La primera corriente de alimentación de agua es generalmente agua que solo necesita desaireación para ser adecuada como agua de alimentación de la caldera. La primera corriente de alimentación de agua puede ser agua destilada, agua tratada (descalcificada, filtrada, etc.) u otra agua adecuada conocida en la técnica.

Como se muestra en las Figs. 1 y 2, después de calentar varias otras corrientes de proceso, el gas producto de combustión 35 intercambia calor con la primera corriente de alimentación de agua 87 en el intercambiador de calor 6. La primera corriente de alimentación de agua 87 extrae calor de bajo nivel del gas producto de combustión 35. La primera corriente de alimentación de agua 87 puede calentarse mediante el gas producto de combustión 35 a una temperatura que varía de 65°C a 125°C. La temperatura de la primera corriente de alimentación de agua puede medirse por cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo un termopar de tipo J en el que el agua pasa sobre el extremo de detección del termopar. El gas producto de combustión 35 puede enfriarse a una temperatura que varía de 50°C a 125°C o que varía de 55°C a 95°C como resultado del calentamiento de la primera corriente de alimentación de agua 87. La temperatura del gas producto de combustión puede medirse por cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo un termopar de tipo J donde el gas producto de combustión pasa sobre el extremo de detección del termopar.

Como se muestra en las Figs. 1 y 2, el gas producto de combustión 35 puede calentar varias corrientes de proceso diferentes antes de calentar la primera corriente de alimentación de agua 87.

La FIG. 1 muestra el gas producto de combustión 35 que calienta la mezcla de gas de alimentación del reformador 15, seguido de sobrecalentamiento del vapor 125 del tambor de vapor 120. Una porción del vapor sobrecalentado se puede usar para formar la mezcla de gas de alimentación del reformador 15 y otra porción se usa para formar un producto de vapor 150 (es decir, vapor de exportación). El procedimiento comprende formar el producto de vapor 150 para exportar desde al menos una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera 123 retirada del desaireador 110. El gas producto de combustión luego calienta una porción del agua de alimentación de la caldera 127 del tambor de vapor 120 para formar una mezcla bifásica de vapor y agua, de la cual al menos una porción se devuelve al tambor de vapor 120. El gas producto de combustión calienta entonces una porción del agua de alimentación de la caldera 123 del desaireador 110 en el intercambiador de calor 46. El agua de alimentación de la caldera calentada proporciona una porción del agua de alimentación de la caldera de reposición al tambor de vapor 120. El gas producto de combustión luego calienta el aire de combustión 3 en el intercambiador de calor 4 para formar el gas oxidante 7 calentado y finalmente el gas producto de combustión calienta la primera corriente de alimentación de agua 87 en el intercambiador de calor 6. El gas producto de combustión puede retirarse a través de la sección de convección mediante un ventilador de inducción 140.

La FIG. 2 muestra el gas producto de combustión 35 que calienta la mezcla de gas de alimentación del reformador 15, seguido de sobrecalentamiento del vapor 125 del tambor de vapor 120. Una porción del vapor sobrecalentado se puede usar para formar la mezcla de gas de alimentación del reformador 15 y otra porción se usa para formar un producto de vapor 150 (es decir, vapor de exportación). El procedimiento comprende formar el producto de vapor 150 para exportar desde al menos una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera 123 retirada del desaireador 110. El gas producto de combustión luego calienta una porción del agua de alimentación de la caldera 127 del tambor de vapor 120 para formar una mezcla bifásica de vapor y agua, de la cual al menos una porción se devuelve al tambor de vapor 120. El gas producto de combustión calienta luego una corriente de agua en circulación que calienta el aire de combustión 3 en el intercambiador de calor 180 para formar el gas oxidante calentado 7 y la corriente de combustible 5 en el intercambiador de calor 170. Finalmente, el gas producto de combustión calienta la primera corriente de alimentación de agua 87 en el intercambiador de calor 6. El gas producto de combustión puede retirarse a través de la sección de convección mediante un ventilador de inducción 140.

Mientras que las realizaciones específicas se muestran en las Figs. 1 y 2, antes de calentar la primera corriente de alimentación de agua 87, pueden aplicarse diferentes configuraciones (orden de calentamiento y número de corrientes a calentar) según se desee.

El procedimiento comprende calentar una segunda corriente de alimentación de agua 85 mediante transferencia de calor indirecta con el reformado 25 retirado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador 20, enfriando de ese modo el reformado 25. La segunda corriente de alimentación de agua puede ser agua destilada, agua tratada (descalcificada, filtrada, etc.) u otra agua adecuada conocida en la técnica. Como se muestra en las Figs. 1 y 2, después de calentar varias otras corrientes de proceso y pasar a través de un reactor de desplazamiento opcional 60 que contiene catalizador de desplazamiento 61, el reformado 25 intercambia calor con la segunda corriente de alimentación de agua 85 en el intercambiador de calor 80. La segunda corriente de alimentación de agua 85 retira calor a baja temperatura del reformado 25. La segunda corriente de alimentación de agua 85 puede calentarse mediante el reformado 25 a una temperatura que varía de 65°C a 125°C. La temperatura de la segunda corriente de alimentación de agua 85 puede medirse mediante cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo un termopar de tipo J en el que el agua pasa sobre el extremo de detección del termopar. El reformado 25 puede enfriarse a una temperatura que varía de 25°C a 150°C como resultado del calentamiento de la segunda corriente de alimentación de agua 85. La temperatura del reformado 25 puede medirse mediante cualquier sensor de temperatura adecuado, por ejemplo un termopar de tipo J donde el reformado pasa sobre el extremo de detección del termopar.

- 5 Como se muestra en las Figs. 1 y 2, el reformado puede intercambiar calor con varias corrientes y puede pasarse a un reactor de desplazamiento 60 que contiene catalizador de desplazamiento 61. En las realizaciones a modo de ejemplo mostradas en las Figs. 1 y 2, el reformado 25 retirado de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 20 se pasa al intercambiador de calor 40 donde el reformado 25 calienta una porción de la corriente de agua de alimentación de caldera 127 formando así una corriente de agua y vapor bifásica que se reintroduce en el tambor de vapor 120. El vapor 125 se retira del tambor de vapor, y el agua se pasa a cualquiera de una serie de intercambiadores de calor para calentar adicionalmente el agua de alimentación de la caldera.
- 10 En las realizaciones a modo de ejemplo mostradas en las Figs. 1 y 2, el reformado 25 se pasa desde el intercambiador de calor 40 para desplazar el reactor 60. El procedimiento puede comprender hacer reaccionar el reformado 25 del intercambiador de calor 40 en presencia de un catalizador de desplazamiento 61 en condiciones de reacción efectivas para formar hidrógeno adicional en el reformado 25. Se puede obtener gas hidrógeno adicional mediante la reacción catalítica de monóxido de carbono y vapor. Esta reacción es exotérmica y se conoce comúnmente como reacción de desplazamiento agua-gas o reacción de desplazamiento: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. La reacción se ve afectada pasando el monóxido de carbono y el agua a través de un lecho de un catalizador adecuado. Las condiciones de reacción efectivas para formar hidrógeno adicional en el reformado 25 pueden comprender una segunda temperatura que varía de 190°C a 500°C y una segunda presión que varía de 203 kPa a 5.066 kPa (absoluta).
- 15 Se puede usar cualquier catalizador de desplazamiento adecuado. El reactor de desplazamiento puede ser un denominado desplazamiento a alta temperatura (HTS), desplazamiento a baja temperatura (LTS), desplazamiento a temperatura media (MTS) o combinación. Debido a que el artículo "un" significa "uno o más", se pueden usar uno o más reactores de desplazamiento en el procedimiento. Se pueden usar intercambiadores de calor adicionales como se conoce en la técnica.
- 20 Para el desplazamiento a alta temperatura, son típicas una temperatura de entrada en el intervalo de 310°C a 370°C, y una temperatura de salida en el intervalo de 400°C a 500°C. Por lo general, se usa un catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo para el desplazamiento a alta temperatura.
- 25 Para el desplazamiento a baja temperatura son típicas una temperatura de entrada en el intervalo de 190°C a 230°C, y una temperatura de salida en el intervalo de 220°C a 250°C. Habitualmente se usa un catalizador que comprende cobre metálico, óxido de cinc y uno o más de otros óxidos difícilmente reducibles, tales como alúmina u óxido de cromo, para el desplazamiento a baja temperatura.
- 30 Para el desplazamiento a temperatura media son típicas una temperatura de entrada en el intervalo de 190°C a 230°C y una temperatura de salida de hasta 350°C. Se puede usar un catalizador de cobre con soporte adecuado para un desplazamiento a temperatura media.
- Una combinación puede incluir una secuencia de desplazamiento a alta temperatura, enfriamiento por intercambio de calor indirecto y desplazamiento a baja temperatura. Si se desea, cualquiera de las etapas de desplazamiento se puede subdividir con refrigeración intercalada.
- 35 En la realización ejemplo mostrada en la FIG. 1, después de pasar a través del reactor de desplazamiento 60, el reformado 25 se pasa al intercambiador de calor 50 donde el reformado 25 calienta una corriente de agua de alimentación de la caldera 123 que se retira del desaireador 110. El reformado 25 se hace pasar luego al intercambiador de calor 70 donde el material de alimentación hidrocarburo 75 se calienta y el reformado 25 se enfría. El reformado se pasa luego al intercambiador de calor 80 donde tiene lugar la etapa del proceso de calentamiento de la segunda corriente de alimentación de agua 85 mediante transferencia de calor indirecta con al menos una porción del reformado 25 retirado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador 20, enfriando así el reformado 25.
- 40 En la realización ejemplo mostrada en la FIG. 2, después de pasar a través del reactor de desplazamiento 60, el reformado 25 se pasa al intercambiador de calor 70 donde el material de alimentación hidrocarburo 75 se calienta y el reformado 25 se enfría. El reformado 25 se pasa luego al intercambiador de calor 78 donde el reformado calienta una corriente de agua en circulación, que se usa para calentar el combustible 5 en el intercambiador de calor 170 y el gas oxidante 3 en el intercambiador de calor 180. El reformado se pasa luego al intercambiador de calor 80 donde tiene lugar la etapa del proceso de calentamiento de la segunda corriente de alimentación de agua 85 mediante transferencia de calor indirecta con al menos una porción del reformado 25 retirado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador 20, enfriando así el reformado 25.
- 45 Después de que el reformado 25 se enfría por intercambio de calor con la segunda corriente de alimentación de agua 85, el reformado se puede pasar a un tambor 90 extraíble y se puede separar en una corriente de agua líquida 97 y una porción de reformado empobrecida en agua 95. Al menos una de la primera corriente de alimentación de agua 87 y la segunda corriente de alimentación de agua 85 puede comprender la corriente de agua líquida 97.
- 50 El presente procedimiento se caracteriza porque una corriente de alimentación de agua se calienta mediante el gas producto de combustión 35 y se calienta otra corriente de alimentación de agua por el reformado 25. Después de calentarse las corrientes de alimentación de agua se pasan a un desaireador 110 donde se eliminan los gases disueltos.
- 55

5 El procedimiento comprende además pasar la primera corriente de alimentación de agua 87 y la segunda corriente de alimentación de agua 85 a un desaireador 110. La primera corriente de alimentación de agua se pasa al desaireador 110 después de ser calentada por el gas producto de combustión. La segunda corriente de alimentación de agua se pasa al desaireador 110 después de ser calentada por el reformado 25. Los gases disueltos se extraen por arrastre de la primera corriente de alimentación de agua 87 y de la segunda corriente de alimentación de agua 85 en el desaireador 110. El vapor 11 puede introducirse en el desaireador 110 o el vapor puede formarse in situ calentando o evaporación instantánea. El vapor ayuda a extraer por arrastre los gases disueltos. La corriente de ventilación 17 se retira del desaireador 110, donde la corriente de ventilación 17 comprende vapor y gases formados a partir de los gases disueltos extraídos por arrastre de la primera corriente de alimentación de agua 87 y de la segunda corriente de alimentación de agua 6. La corriente de agua de alimentación de la caldera 123 se retira del desaireador 110. La corriente de agua de alimentación de la caldera 123 comprende al menos una porción de la primera corriente de alimentación de agua 87 y al menos una porción de la segunda corriente de alimentación de agua 85. La corriente de agua de alimentación de la caldera puede bombearse a una presión más alta, calentarse y pasar al tambor de vapor 120.

15 El procedimiento comprende además formar el producto que contiene hidrógeno 105 a partir del reformado 25 después de que el reformado 25 ha calentado la segunda corriente de alimentación de agua 85. El producto que contiene hidrógeno 105 se puede formar a partir de al menos una porción del reformado 25. El producto que contiene hidrógeno 105 puede formarse a partir de la porción de reformado empobrecida en agua 95.

20 La etapa de formar el producto que contiene hidrógeno 105 puede realizarse por medios criogénicos, por ejemplo, usando una caja fría para producir un oxogás que tiene una relación molar $H_2:CO$ deseada.

La etapa de formar el producto que contiene hidrógeno 105 puede comprender separar al menos una parte del reformado por adsorción con oscilación de presión para producir el producto que contiene hidrógeno 105 y un gas subproducto 115. El reformado puede separarse por adsorción de oscilación de presión en adsorbedor de oscilación de presión 100.

25 La separación de un reformado para formar un producto que contiene hidrógeno (por ejemplo, hidrógeno) y un gas subproducto por adsorción a presión oscilante es convencional y bien conocido. Los adsorbentes adecuados y los ciclos de adsorción de oscilación de presión son conocidos y pueden seleccionarse. Se puede seleccionar y utilizar cualquier cantidad adecuada de recipientes de adsorción de oscilación de presión.

30 El gas subproducto 115 puede calentarse mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión. El gas subproducto 115 puede calentarse con agua caliente de un circuito de circulación de agua de alimentación de la caldera.

35 Cuando se desea una alta producción de vapor de exportación, el calor sensible en el gas producto de combustión 35 puede usarse para mejorar la eficacia del proceso de reformado de vapor de hidrocarburo catalítico. Una "relación de vapor a hidrógeno" puede definirse como la relación del caudal másico del vapor de exportación 150, m_{steam} , al caudal másico del producto que contiene hidrógeno 105, m_{H_2} , donde el producto que contiene hidrógeno es al menos 95%

$$12 \leq \frac{m_{steam}}{m_{H_2}} \leq 25 .$$

en moles de hidrógeno. La alta producción de vapor de exportación se define aquí como

40 Los procedimientos de reformado de hidrocarburo con vapor catalíticos convencionales calientan toda el agua de reposición intercambiando calor con reformado como en el diagrama de flujo de proceso ilustrativo mostrado en la FIG. 3. El agua de reposición se calienta desde temperatura ambiente hasta una temperatura adecuada para introducir el agua de reposición en un desaireador (por ejemplo, 65°C a 125°C) en el intercambiador de calor 380. Para el caso de la alta producción de vapor de exportación, el bajo nivel de calor en el reformado no es suficiente para calentar el agua de reposición a la temperatura requerida para la desaireación. El calor de nivel más alto que de otro modo calentaría el agua de alimentación de la caldera en el intercambiador de calor 350 tiene que descender para un calentamiento de bajo nivel del agua de reposición en el intercambiador de calor 380. Esta falta de coincidencia en la fuente de calor y el disipador de calor da como resultado la combustión de combustible adicional, de modo que la pérdida de trabajo en el intercambiador de calor 350 para el calentamiento del agua de alimentación de la caldera por reformado puede compensarse en el intercambiador de calor 446 por gas producto de combustión. El trabajo de calentamiento en el intercambiador de calor 446 puede ser tan grande que quede poco calor de alto nivel para un alto nivel de calentamiento del gas oxidante 303 en el intercambiador de calor 304. Si bien la falta de coincidencia en la fuente de calor y el disipador de calor provoca la escasez de calor de alto nivel, la combustión de combustible adicional provoca una gran cantidad de pérdida de calor de bajo nivel por el gas producto de combustión. Por lo tanto, para el procedimiento de reformado catalítico-vapor-hidrocarburo convencional, la eficiencia térmica se deteriora a proporciones de vapor a hidrógeno mayores de aproximadamente 12, ya que se requiere energía adicional para calentar el agua de reposición a la temperatura requerida para la desaireación.

55 El producto que contiene hidrógeno 105 tiene un caudal másico, m_{H_2} y el producto de vapor 150 exportado desde el proceso tiene un caudal másico, m_{steam} . La mezcla de gas de alimentación del reformador 15 tiene un caudal másico de la mezcla de gas de alimentación del reformador, la primera corriente de alimentación de agua 87 tiene un caudal

másico de la primera corriente de alimentación de agua, la segunda corriente de alimentación de agua 85 tiene un caudal másico de la segunda corriente de alimentación de agua, el combustible 5 tiene un caudal másico de combustible, y el gas oxidante 3 tiene un caudal másico de gas oxidante. En el presente procedimiento, la relación de caudal másico de la mezcla de gas de alimentación de reformador, la relación de caudal másico de la primera corriente de alimentación de agua, la relación de caudal másico de la segunda corriente de alimentación de agua, la relación de caudal másico de combustible y la relación de caudal másico de gas oxidante pueden seleccionarse de manera

$$12 \leq \frac{m_{steam}}{m_{H_2}} \leq 25.$$

que

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se utilizan para ilustrar los beneficios del presente procedimiento. Se usó Aspen Plus® de Aspen Technology, Inc. para simular los procedimientos descritos en los ejemplos. Se usan condiciones típicas para el reformado de hidrocarburo con vapor catalítico comercial, tal como material de alimentación gas natural, una relación de vapor a carbono de 2,8 y una temperatura de reformado que deja los tubos que contienen catalizador a 870°C. Cada ejemplo incluye un reactor de desplazamiento a alta temperatura y no incluye un prerreformador.

Ejemplo 1 (Caso comparativo)

El diagrama de flujo del proceso para el ejemplo 1 se muestra en la FIG. 3.

El material de alimentación de hidrocarburo 375 se calienta por intercambio de calor indirecto con el reformado 325 en el intercambiador de calor 370. El hidrógeno 306 se agrega al material de alimentación de hidrocarburo 375 y se pasa a la unidad de hidrodeshulfuración 355. El material de alimentación de hidrocarburo desulfurada 376 se mezcla con vapor de agua sobrecalentado 351 para formar la mezcla de gas de alimentación del reformador 315 que se calienta mediante el gas producto de combustión 335 en la sección de convección 345 del horno de reformado 310. La mezcla de gas de alimentación del reformador 315 se introduce en una pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador 320 en el horno reformador 310 y se hace reaccionar para formar el reformado 325 que se retira de los tubos que contienen catalizador 320 a una temperatura de 870°C como reformado 325.

El reformado 325 calienta el agua de alimentación de la caldera 427 del tambor de vapor 420 en el intercambiador de calor 340 y se pasa al reactor de desplazamiento 360. El reformado se pasa luego al intercambiador de calor 350 para calentar el agua de alimentación de caldera del desaireador 410. El reformado se pasa luego al intercambiador de calor 370 donde calienta el material de alimentación de hidrocarburo 375 y el intercambiador de calor 380 donde calienta el agua de reposición 385. El reformado se enfría adicionalmente y se pasa al tambor de expulsión 390, donde se elimina el condensado 397 y se retira el reformado 395 empobrecido en agua.

El reformado 395 empobrecido en agua se hace pasar a un adsorbedor de oscilación de presión 400 para formar gas producto de hidrógeno 405 y gas subproducto 415. El combustible complementario 318 se agrega al gas subproducto 415 para formar el combustible 305 que se quema en el horno de reformador 310.

El combustible 305 se calienta en el intercambiador de calor 370 a una temperatura de 220°C. El combustible 305 se quema con aire calentado 307 en el horno reformador 310 para formar los gases del producto de combustión 335. El aire 430 se comprime en el compresor 435, se pasa al intercambiador de calor 304 en la sección de convección 345 del horno reformador 310 para formar aire calentado 307.

Los gases producto de combustión 335 pasan a través de las secciones del intercambiador de calor para calentar la mezcla de gas de alimentación del reformador, sobrecalentar el vapor del tambor de vapor 420, calientan el agua de alimentación de la caldera que se recicla al tambor de vapor 420, calientan el agua de alimentación de la caldera 423 del desaireador 410 en el intercambiador de calor 446, y precalientan el aire comprimido 303 en el intercambiador de calor 304. Los gases producto de combustión 335 se eliminan de la sección de convección a través de la soplante 440.

El agua de alimentación de la caldera 423 se hace circular a través de un circuito de transferencia de calor para calentar el aire de combustión 303 en el intercambiador de calor 380 y el combustible 305 en el intercambiador de calor 370. El agua de alimentación de la caldera se calienta con el reformado en el intercambiador de calor 378 y se calienta adicionalmente por los gases del producto de combustión 335 en el intercambiador de calor 446.

El vapor 425 que se retira del tambor de vapor 420 se sobrecalienta en la sección de convección del horno de reforma 310 para formar la corriente de vapor de exportación 450 y la corriente de vapor de alimentación 351, esta última se mezcla con material de alimentación desulfurado para formar la mezcla de gas de alimentación del reformador 315.

En el ejemplo 1, la relación de vapor a hidrógeno se establece en 11,2 correspondiente a un caso en el que la producción de vapor de exportación está por debajo de la relación de vapor a hidrógeno limitante. La relación de vapor a hidrógeno se basa en la corriente de vapor de exportación 450 y la corriente de producto de hidrógeno 405. En este ejemplo, la temperatura del reformado 383 después de calentar el agua de reposición 385 es de 55°C, lo que indica que hay un exceso de calor de bajo nivel en el reformado.

ES 2 687 104 T3

En el ejemplo 1, el gas producto de combustión que sale de la sección de convección está obligado a ser mayor que 127°C, una temperatura que evitará la corrosión por azufre por la práctica convencional de reformado de hidrocarburo con vapor. El aire se precalentó a una temperatura de 239°C.

- 5 El consumo neto de energía se define como el consumo total de alimentación de hidrocarburos y combustible suplementario menos el valor de entalpía total del vapor de exportación (referido al agua a 25°C). El consumo neto de energía para el ejemplo 1 tiene un valor base de 100, a partir del cual se comparan los ejemplos restantes.

Ejemplo 2 (Caso comparativo)

El diagrama de flujo del proceso para el ejemplo 2 es el mismo que el diagrama de flujo del proceso para el ejemplo 1, es decir, es como se muestra en la FIG. 3.

- 10 La diferencia en el ejemplo 2 en comparación con el ejemplo 1, es que la relación de vapor a hidrógeno se establece en 16,3 correspondiente a un caso en el que la producción de vapor de exportación es mayor que la relación de vapor a hidrógeno limitante. La relación de vapor a hidrógeno se basa en la corriente de vapor de exportación 450 y la corriente de producto de hidrógeno 405. En este ejemplo, la temperatura del reformado 383 después de calentar el agua de reposición 385 es de 38°C, lo que indica que se usa la mayor parte del calor de bajo nivel en el reformado.
- 15 En el ejemplo 2, la temperatura del gas producto de combustión que sale de la sección de convección está limitada a más de 127°C, una temperatura que evitará la corrosión del azufre por la práctica convencional de reformado de hidrocarburo con vapor. El combustible 305 se calienta en el intercambiador de calor 370 a una temperatura de 220°C. El aire se precalentó solo a una temperatura de 143°C, que es la más alta permitida por la lámina de flujo en la relación de vapor a hidrógeno de 16.3, pero aún mucho más baja que en el ejemplo 1.
- 20 El consumo neto de energía para el ejemplo 2 es 101,2, o 1,2% mayor que en el ejemplo 1, que ilustra la degradación de la eficiencia del proceso cuando la relación vapor-hidrógeno excede la relación de vapor a hidrógeno limitante.

Ejemplo 3

- 25 El diagrama de flujo del proceso para el ejemplo 3 corresponde al mostrado en la FIG. 2 e incluye el circuito de calentamiento del agua de alimentación de la caldera donde el combustible es calentado en el intercambiador de calor 170 y el aire de combustión es calentado en el intercambiador de calor 180 por el agua de alimentación de la caldera 124. El combustible 5 se calienta en el intercambiador de calor 370 a una temperatura de 220°C. El agua 124 de alimentación de la caldera se calienta mediante el reformado en el intercambiador de calor 78 y se calienta adicionalmente mediante gases producto de combustión en el intercambiador de calor 46.

- 30 La simulación es similar a la de los ejemplos 1 y 2, con la adición de una porción 87 del agua de reposición calentada por los gases del producto de combustión 35 en el intercambiador de calor 6 para extraer calor a baja temperatura del gas producto de la combustión.

Para una relación de vapor a hidrógeno de 17,3, la temperatura de reformado después de calentar el agua de reposición 85 es de 38°C, lo que indica que se utiliza la mayor parte del calor de bajo nivel en el reformado.

- 35 En el ejemplo 3, la temperatura del gas producto de combustión que abandona la sección de convección no está limitada y se calculó que era de 58°C, lo que indica que una gran parte del calor de bajo nivel se recupera del gas producto de combustión.

La temperatura de precalentamiento del aire se calculó en 233°C, similar a la del ejemplo 1.

El consumo neto de energía para el ejemplo 3 es 99,3 o 0,7% menos que el ejemplo 1 del caso base, ilustrando así el beneficio de eficiencia energética de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un producto que contiene hidrógeno y un producto de vapor, comprendiendo el procedimiento:

5 (a) introducir una mezcla de gas de alimentación del reformador en una pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador en un horno reformador, hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación del reformador en una reacción de reformado para formar un reformado que comprende H₂, CO, CH₄ y H₂O y retirar el reformado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador;

10 (b) quemar un combustible con un gas oxidante calentado en una sección de combustión del horno reformador externo a la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador para formar un gas producto de combustión y generar calor para suministrar energía para hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación del reformador dentro de la pluralidad de tubos reformadores que contienen catalizador, y retirar el gas producto de combustión de la sección de combustión;

(c) calentar un gas oxidante mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión de la sección de combustión formando de este modo el gas oxidante calentado y enfriar el gas producto de combustión;

15 (d) calentar una primera corriente de alimentación de agua por transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión enfriando adicionalmente el gas producto de combustión, en donde se extrae calor del gas producto de combustión para calentar el gas oxidante antes de extraer el calor del gas producto de combustión para calentar la primera corriente de alimentación de agua;

20 (e) calentar una segunda corriente de alimentación de agua por transferencia de calor indirecta con el reformado retirado de la pluralidad de tubos que contienen catalizador;

25 (f) pasar la primera corriente de alimentación de agua y la segunda corriente de alimentación de agua a un desaireador, la primera corriente de alimentación de agua que pasa al desaireador después de ser calentada por el gas producto de combustión, la segunda corriente de alimentación de agua pasa al desaireador después de ser calentado por el reformado, introduciendo vapor en el desaireador o formando vapor in situ mediante calentamiento o evaporación instantánea, extrayendo por arrastre los gases disueltos de la primera corriente de alimentación de agua y de la segunda corriente de alimentación de agua en el desaireador, retirando una corriente de ventilación del desaireador, comprendiendo la corriente de ventilación vapor y gases formados a partir de los gases disueltos extraídos por arrastre de la primera corriente de alimentación de agua y de la segunda corriente de alimentación de agua, y retirada de una corriente de agua de alimentación de caldera del desaireador, comprendiendo la corriente de agua de alimentación de caldera al menos una porción de la primera corriente de alimentación de agua y al menos una porción de la segunda corriente de alimentación de agua;

30 (g) formar el producto que contiene hidrógeno a partir del reformado después de que el reformado ha calentado la segunda corriente de alimentación de agua; y

35 (h) formar el producto de vapor a partir de al menos una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera retirada del desaireador.

40 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el producto que contiene hidrógeno tiene un caudal másico, m_{H_2} , el producto de vapor exportado del proceso tiene un caudal másico, m_{steam} , la mezcla de gas de alimentación del reformador tiene un caudal másico de mezcla de gas de alimentación del reformador, la primera corriente de alimentación de agua tiene un caudal másico de la primera corriente de alimentación de agua, la segunda corriente de alimentación de agua tiene un caudal másico de la segunda corriente de alimentación de agua, el combustible tiene un caudal másico de combustible, el gas oxidante tiene un caudal másico de gas oxidante, y

en el que el caudal másico de la mezcla de gas de alimentación del reformador, el caudal másico de la primera corriente de alimentación de agua

el caudal másico de la segunda corriente de alimentación de agua, el caudal másico de combustible y el caudal másico

45 de gas oxidante son tales que
$$12 \leq \frac{m_{steam}}{m_{H_2}} \leq 25.$$

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de calentar el gas oxidante mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión comprende:

(c1) calentar una primera corriente de agua de alimentación de la caldera mediante transferencia de calor indirecta con el gas producto de combustión;

50 (c2) pasar al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde la etapa (c1) a un primer intercambiador de calor; y

(c3) calentar el gas oxidante mediante transferencia de calor indirecta con la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera en el primer intercambiador de calor.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, que comprende además:

5 pasar al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde la etapa (c1) a un segundo intercambiador de calor; y

calentar al menos una porción del combustible por transferencia de calor indirecta con la al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera en el segundo intercambiador de calor.

5. El procedimiento de la reivindicación 3 o 4 que además comprende:

10 pasar la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde el primer intercambiador de calor a un tercer intercambiador de calor, y/o pasar la al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde el segundo intercambiador de calor a un tercer intercambiador de calor; y

calentar dicha al menos una porción y/o al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera mediante transferencia de calor indirecta con el reformado en el tercer intercambiador de calor.

15 **6.** El procedimiento de la reivindicación 5 donde la primera corriente de agua de alimentación de la caldera calentada en la etapa (c1) se forma a partir de una porción de la corriente de agua de alimentación de la caldera retirada del desaireador y al menos una de la al menos una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde el tercer intercambiador de calor y la al menos otra porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera desde el tercer intercambiador de calor.

20 **7.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 que además comprende:

introducir una porción de la primera corriente de agua de alimentación de la caldera de la etapa (c1) en un tambor de vapor.

8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el gas oxidante se calienta adicionalmente mediante transferencia de calor indirecta con el reformado.

25 **9.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el gas oxidante se calienta mediante el gas producto de combustión en la etapa (c) a una temperatura que varía de 100°C a 260°C.

10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que la primera corriente de alimentación de agua se calienta mediante el gas producto de combustión en la etapa (d) a una temperatura que varía de 65°C a 125°C.

30 **11.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el gas producto de combustión se enfría a una temperatura que varía de 50°C a 125°C como resultado del calentamiento de la primera corriente de alimentación de agua.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda corriente de alimentación de agua se calienta mediante el reformado en la etapa (e) a una temperatura que varía de 65°C a 125°C.

35 **13.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que la etapa de formar el producto que contiene hidrógeno comprende separar al menos una porción del reformado por adsorción por oscilación de presión para producir el producto que contiene hidrógeno y un gas subproducto.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el combustible comprende el subproducto gaseoso y un combustible suplementario.

40 **15.** El procedimiento de la reivindicación 14 que comprende además introducir un material de alimentación de hidrocarburo en una unidad de hidrosulfuración para eliminar el azufre del material de alimentación de hidrocarburo y formar el combustible suplementario de al menos una porción de dicho material de alimentación de hidrocarburo obtenido de la unidad de hidrosulfuración.

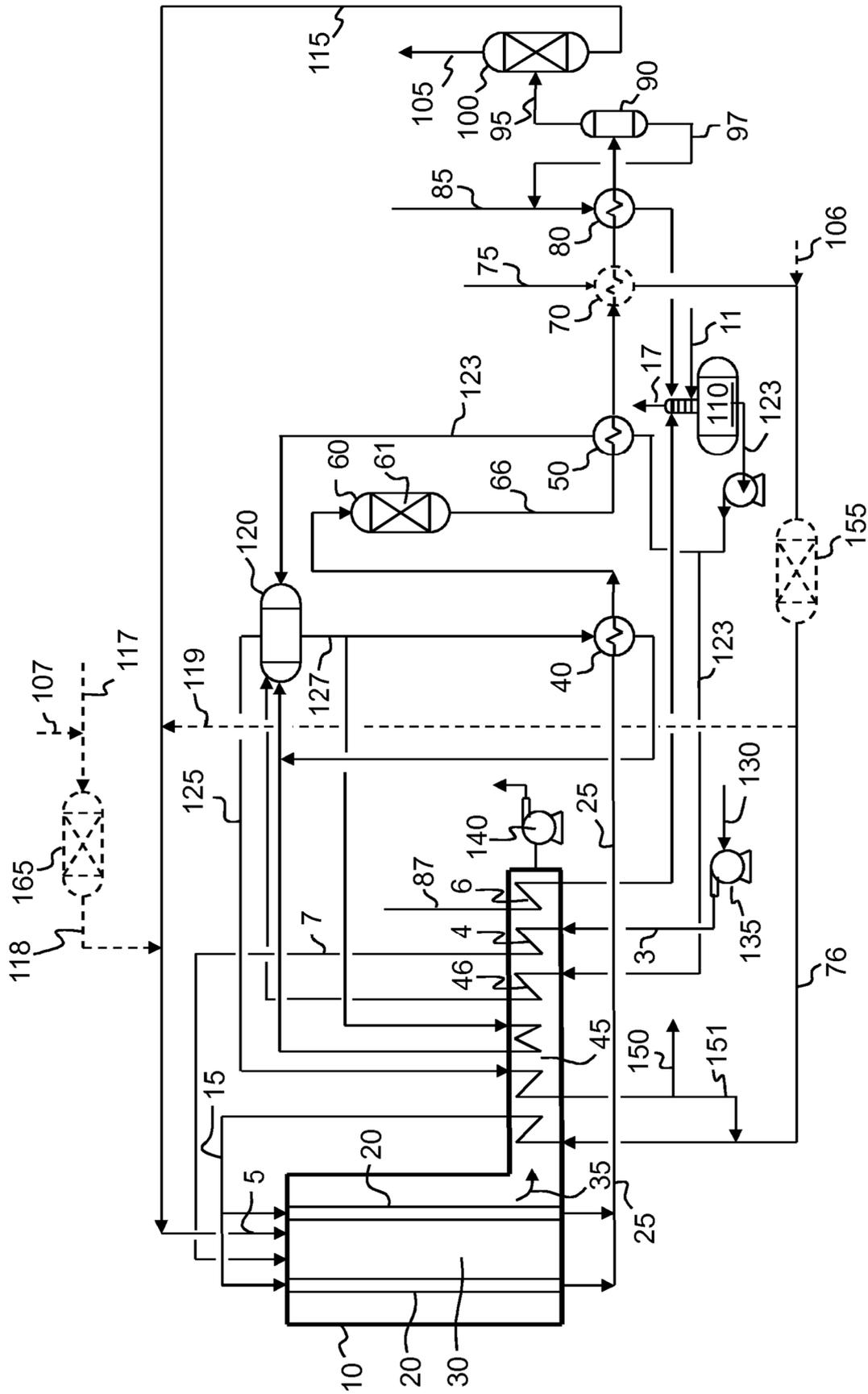


FIG. 1

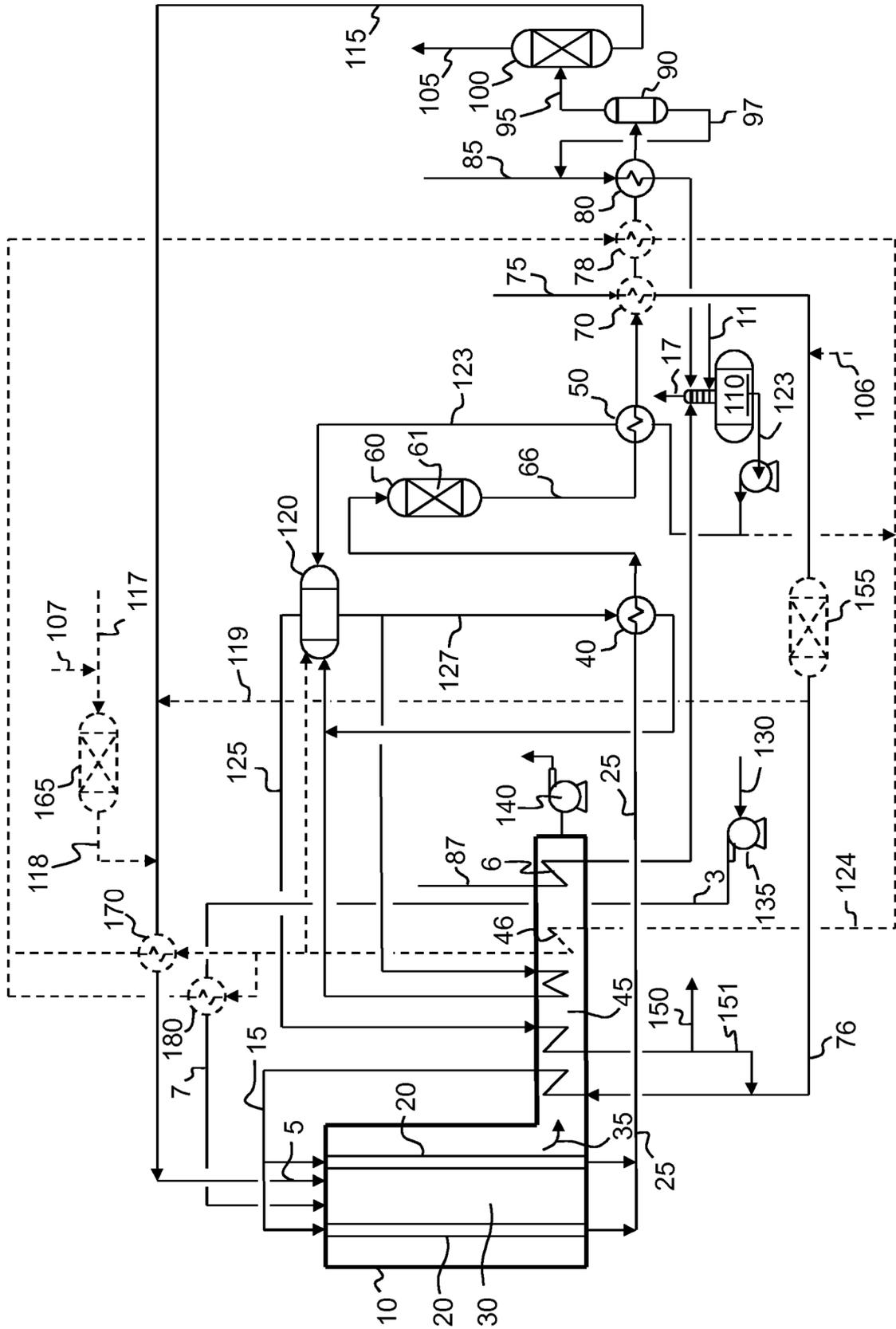


FIG. 2

