

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 193**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 3/38</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/46</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>C01B 3/48</b>	(2006.01)
<b>C01B 3/56</b>	(2006.01)
<b>C01B 3/50</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/JP2012/057127**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12140994**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12770830 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2711336**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de gas de síntesis que no emite CO<sub>2</sub>**

30 Prioridad:

**12.04.2011 JP 2011087937**

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

**23.09.2020**

73 Titular/es:

**CHIYODA CORPORATION (100.0%)  
4-6-2 Minatomirai, Nishi-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 220-8765, JP**

72 Inventor/es:

**SAKAGUCHI, JUNICHI**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

ES 2 784 193 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 fabricación de gas de síntesis que no emite CO<sub>2</sub>

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de gas de síntesis mediante el reformado de un gas de hidrocarburo ligero, tal como gas natural, sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

10 Estado de la técnica anterior

El gas de síntesis que contiene, principalmente, hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO) es ampliamente utilizado como materia prima para fuel oil líquido, tal como "Gas a líquidos" (GTL, por sus siglas en inglés) y dimetil éter (DME) y productos químicos, tales como amoníaco, metanol y ácido acético. Como materia prima para el gas de síntesis, se puede utilizar un gas de hidrocarburo ligero, tal como gas natural. El gas de síntesis que tiene una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 0,5 a 3 se puede producir de manera eficaz mediante la adición de vapor de agua o dióxido de carbono a dicho gas de materia prima en presencia de un catalizador y el suministro de calor requerido para la reacción.

15

20 Por ejemplo, cuando el gas de materia prima es metano, mediante la adición de vapor de agua, se puede producir gas de síntesis con una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 3 mediante una reacción de reformado con vapor de agua representada mediante la siguiente fórmula 1. Por otra parte, cuando se añade dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), se puede producir gas de síntesis con una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 1 mediante una reacción de reformado con CO<sub>2</sub> representada mediante la siguiente fórmula 2.

25



30 Ambas reacciones de reformado representadas por las fórmulas 1 y 2 son endotérmicas. Por lo tanto, además de un reactor de reformado autotérmico (ATR) y un reformador de oxidación parcial (POX), se utiliza de manera habitual como reactor (reformador) un reformador de tipo tubular, en el que tubos de catalizador dispuestos dentro de un horno de calentamiento se calientan mediante el calor radiante del gas de combustión (bibliografía de patente 1). En particular, muchas plantas de gas de síntesis utilizan reformadores de tipo tubular, ya que el gas de síntesis se puede producir de manera eficaz, incluso cuando la cantidad de gas de síntesis producido es relativamente pequeño.

35

Lista de citas

40 Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2006-056766

45 La Patente DE 39 33 284 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis que comprende reformar metano con vapor de agua en la parte del tubo de un reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo, a la vez que se calienta aire circulante con energía solar como medio de calentamiento en la parte de la carcasa. El gas producido descargado de la parte del tubo se somete a extracción del dióxido de carbono.

Características de la invención

50

Problema técnico

En los últimos años, en todos los sectores se ha requerido incorporar un diseño respetuoso con el medio ambiente y en las plantas de gas de síntesis también se ha requerido adoptar técnicas para evitar las emisiones de gases con efecto invernadero, habitualmente, dióxido de carbono. Sin embargo, tal como se ha descrito anteriormente, dicho reformador de tipo tubular convencional está diseñado para el suministro del calor requerido para la reacción mediante la utilización de calor radiante de los gases de combustión, lo que hace que sea imposible evitar la emisión a la atmósfera de gases de combustión generados para la producción del gas de síntesis que contengan dióxido de carbono.

60

Además, en el procedimiento de producción de gas de síntesis, tiene lugar la reacción del agua en forma gas (reacción de desplazamiento) representada por la siguiente fórmula 3, además de las reacciones de reformado representadas por las fórmulas anteriores 1 y 2. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> generado por esta reacción se emite a la atmósfera en una etapa de extracción del CO<sub>2</sub> para la eliminación del CO<sub>2</sub> del gas de síntesis o en etapas aguas abajo para la producción de productos químicos, y así sucesivamente.

65



En vista de las circunstancias anteriores, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis sin emisiones de  $\text{CO}_2$ . También es un objetivo de la presente invención dar a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis que tiene una proporción molar de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de aproximadamente 0,5 a 2, que es una composición preferente de una materia prima para aceites combustibles líquidos, tales como GTL y DME y productos químicos, tales como metanol y ácido acético, sin emisiones de  $\text{CO}_2$ .

#### Solución al problema

A efectos de lograr el objetivo anterior, según la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes adjuntas se dan a conocer realizaciones adicionales.

#### Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible producir gas de síntesis a partir de un hidrocarburo ligero gaseoso sin emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, lo que ha sido considerado como la causa principal del calentamiento global. Además, también es posible producir gas de síntesis con una proporción molar de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de aproximadamente 0,5 a 2, que se utiliza, de manera preferente, como materia prima para aceites combustibles líquidos, tales como GTL y DME y productos químicos, tales como metanol y ácido acético, a partir de un hidrocarburo ligero gaseoso sin emisiones de  $\text{CO}_2$ .

#### Descripción breve de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo de bloques de un ejemplo específico de un procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la presente invención.

La figura 2 es un diagrama esquemático de un reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo utilizado adecuadamente en el procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la presente invención.

#### Descripción de realizaciones

En lo sucesivo, se describirá un ejemplo específico de un procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la presente invención, con referencia a un diagrama de flujo de bloques mostrado en la figura 1. El procedimiento para la producción de gas de síntesis que se muestra en la figura 1 incluye una etapa de reformado paso y una etapa de extracción del  $\text{CO}_2$ . En la etapa de reformado, un hidrocarburo ligero gaseoso se reforma mediante el suministro del hidrocarburo ligero gaseoso que contiene vapor de agua y/o dióxido de carbono añadidos al mismo a una parte del tubo, llena de un catalizador, de un reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y la circulación de un medio de calentamiento calentado utilizando, como fuente de calor, energía alternativa, tal como energía solar en la parte de carcasa del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3.

En la etapa de extracción del  $\text{CO}_2$ , un gas producido descargado de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se somete a la extracción del  $\text{CO}_2$  en la unidad de extracción del  $\text{CO}_2$  7 para obtener gas de síntesis, y el dióxido de carbono extraído se suministra a la parte aguas arriba de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y se recicla.

El procedimiento para la producción de gas de síntesis que se muestra en la figura 1 incluye, además, una etapa de desplazamiento y una etapa de separación de hidrógeno. En la etapa de desplazamiento, parte del gas producido descargado desde la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se extrae de forma continua y se somete a una reacción de desplazamiento en unidades de reacción de desplazamiento 9 y 11. En la etapa de separación de hidrógeno, el hidrógeno gaseoso se separa mediante una unidad de separación de hidrógeno 15, tal como PSA, de un gas obtenido mediante la etapa de desplazamiento. Un gas que contiene dióxido de carbono que permanece después de la separación del hidrógeno gaseoso se suministra a la parte aguas arriba de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y se recicla junto con el dióxido de carbono extraído en la etapa de extracción del  $\text{CO}_2$ .

Cada uno de estas etapas se describirá más específicamente. En primer lugar, el hidrocarburo ligero gaseoso como materia prima gaseosa se alimenta a un primer medio de calentamiento 1, tal como un intercambiador de calor, y se calienta en el mismo a una temperatura predeterminada mediante un medio de calentamiento, tal como vapor de agua a baja presión. El hidrocarburo ligero gaseoso calentado se une al gas de reciclaje de la etapa de extracción del  $\text{CO}_2$  (que se describirá más adelante). Cuando se dispone adicionalmente de la etapa de separación de hidrógeno, el gas de reciclaje de la etapa de separación de hidrógeno también se une al hidrocarburo ligero gaseoso calentado. Cabe indicar que el dióxido de carbono se puede introducir de manera externa en el gas o los gases de reciclaje. En este caso, se pueden conseguir una fijación del  $\text{CO}_2$  y la utilización del  $\text{CO}_2$  como recurso, lo cual

contribuye adicionalmente a la prevención del calentamiento global.

5 Cuando esta materia prima gaseosa y este gas o estos gases de reciclaje se juntan, los caudales de la materia prima gaseosa y el gas o los gases de reciclaje se controlan, de manera preferente, de manera que la proporción molar de dióxido de carbono con respecto a carbono de un gas obtenido mediante la unión de la materia prima gaseosa y el gas o los gases de reciclaje (es decir, un valor determinado dividiendo el número de moles de CO<sub>2</sub> por el número total de moles de átomos de carbono contenidos en el hidrocarburo) resulta ser de 0,6 a 13,0. Si este valor es inferior a 0,6, la cantidad de metano que permanece en el gas de síntesis aumenta. Por otra parte, si este valor es superior a 13,0, el rendimiento de un tercer compresor 16, que es un compresor de gas de reciclaje, aumenta de manera significativa.

15 Si es necesario, se añade vapor de agua saturado que tiene una presión de aproximadamente 0,8 a 3,3 MPaG al gas obtenido uniendo la materia prima gaseosa y el gas o los gases de reciclaje. Cuando se añade dicho vapor de agua saturado, la proporción molar de vapor de agua con respecto a carbono de una mezcla gaseosa que contiene la materia prima gaseosa (hidrocarburo ligero gaseoso), el gas o los gases de reciclaje (que pueden contener dióxido de carbono suministrado de forma externa, si es necesario) y el vapor de agua saturado (es decir, un valor determinado dividiendo el número de moles de H<sub>2</sub>O por el número total de moles de átomos de carbono contenidos en el hidrocarburo ligero gaseoso, que también se denomina "proporción molar S/C") es, de manera preferente, de 0,8 a 5,5. Si este valor es inferior a 0,8, es probable que el carbono se deposite sobre el catalizador. Por otra parte, si este valor es superior a 5,5, el rendimiento del reformador aumenta de manera significativa.

25 La mezcla gaseosa se alimenta, a continuación, a un segundo medio de calentamiento 2, tal como un intercambiador de calor, y se calienta en el mismo hasta aproximadamente 500 °C mediante un medio de calentamiento, tal como vapor de agua a alta presión y, a continuación, se alimenta a la etapa de reformado. En la etapa de reformado, el hidrocarburo ligero gaseoso se reforma mediante el suministro de la mezcla gaseosa a la parte de tubos rellenos de catalizador del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y la circulación de un medio de calentamiento calentado utilizando, como fuente de calor, energía no derivada de combustibles fósiles en la parte de carcasa del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3.

30 El reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se controla, de manera que la temperatura de salida de la parte de tubos es de 550 °C a 900 °C y la presión de salida de la parte de tubos es de 0,15 MPaG a 3,0 MPaG. Esto permite que la reacción de reformado tenga lugar con éxito. Si la temperatura de salida es inferior a 550 °C, la reacción no alcanza el equilibrio. Por otra parte, si la temperatura de salida supera 900 °C, superará la temperatura de diseño de los tubos existentes. Además, si la presión de salida es inferior a 0,15 MPaG, el gas producido no puede pasar a través de aparatos aguas abajo. Por otra parte, si la presión de salida supera 3,0 MPaG, disminuye la tasa de conversión del hidrocarburo ligero.

40 Como reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, se puede utilizar un intercambiador de calor de carcasa y tubo convencional. Por ejemplo, se puede utilizar el reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 mostrado en la figura 2. De manera más específica, se disponen elementos de disco hemiesféricos o semielípticos 32 en ambos extremos de una parte cilíndrica 31 y dos placas de tubos 33 están unidas a la parte cilíndrica 31 a efectos de que estén separadas entre sí en una dirección vertical y para sellar la pared interna de la parte cilíndrica 31. Además, se disponen una pluralidad de tubos 34 a intervalos regulares entre estas dos placas de tubos 33. Ambos extremos de cada uno de los tubos 34 pasan a través de las placas de tubos superior e inferior 33 y se abren a los elementos de disco 32.

50 Los elementos de disco superior e inferior 32 tienen una boquilla de entrada 35a y una boquilla de salida 35b, respectivamente, a través de las cuales un fluido que fluye a través del interior de los tubos 34 (también denominado "parte de tubos"), entra y sale del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3. El cilindro 31 tiene una boquilla de entrada 36a y una boquilla de salida 36b a través de las cuales un fluido que fluye a través del exterior de los tubos 34 (también denominado "parte de carcasa") entra y sale del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3. La boquilla de entrada 36a y la boquilla de salida 36b están dispuestas entre las dos placas de tubo 33 en el cilindro 31. Dicha estructura posibilita realizar un intercambio de calor entre el fluido de la parte de tubos y el fluido de la parte de carcasa sin mezclarlos.

60 Cabe indicar que se pueden disponer uno o dos o más placas deflectoras 37 (en la figura 2, se muestran cuatro placas deflectoras 37 a modo de ejemplo) entre las dos placas de tubos 33 para evitar que el fluido de la parte de la carcasa se descargue a través de la boquilla de salida 36b sin someterse a un intercambio de calor suficiente. Además, una malla metálica o una rejilla metálica están unidas, de manera preferente, a la superficie inferior de la placa de tubo inferior 33 para soportar el catalizador.

65 El interior de los tubos 34 del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 está relleno de catalizador de reformado C. Como catalizador de reformado, se utiliza, de manera preferente, un óxido de magnesio como soporte y rutenio y/o rodio cargado sobre el mismo en una cantidad de 200 a 2.000 ppm en peso con respecto al metal. Esto es porque, según el procedimiento de producción de gas de síntesis de la presente invención, el gas o los gases de reciclaje que contienen dióxido de carbono se suministran a la parte aguas arriba de la parte de tubos

del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y se recicla, y, por lo tanto, la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 está en condiciones, en las que probablemente el carbono se deposita mediante una reacción secundaria. Si se utiliza un catalizador de reformado de vapor de agua a base de Ni convencional, se produce la deposición de carbono, lo cual desactiva fácilmente el catalizador.

Por otra parte, la utilización de dicho catalizador de reformado que tiene un óxido de magnesio como soporte y rutenio y/o rodio cargado sobre el mismo en una cantidad predeterminada permite mantener una actividad catalítica elevada contra el hidrocarburo ligero gaseoso para la producción de gas de síntesis, a la vez que se reduce de manera significativa la actividad de deposición de carbono. Cabe indicar que si la cantidad de rutenio y/o rodio cargada sobre el soporte es inferior a 200 ppm en peso, es difícil obtener suficiente actividad catalítica. Por otra parte, si la cantidad de rutenio y/o rodio cargada sobre el soporte supera 2.000 ppm en peso, es probable que el carbono se deposite sobre la superficie del catalizador.

El óxido de magnesio utilizado como soporte tiene, de manera preferente, un área superficial específica de 0,1 m<sup>2</sup>/g a 5,0 m<sup>2</sup>/g, tal como se mide basándose en el procedimiento BET. Además, el óxido de magnesio utilizado como soporte tiene, de manera preferente, forma de anillo, forma con múltiples agujeros o forma de comprimido. Cuando el interior de los tubos 34 tiene un diámetro interior de aproximadamente 15 a 150 mm y el soporte del catalizador que rellena los tubos tiene dicha forma, puede tener lugar una reacción catalítica de forma satisfactoria. Si el área superficial específica es menor de 0,1 m<sup>2</sup>/g, no se puede obtener suficiente actividad catalítica. Por otra parte, si el área superficial específica supera 5,0 m<sup>2</sup>/g, es probable que el carbono se deposite sobre la superficie del catalizador.

Cuando se prepara el ejemplo específico descrito anteriormente del catalizador utilizado en la presente invención, el óxido de magnesio utilizado como su soporte se puede formar, por ejemplo, mediante la formación de comprimidos a partir de una mezcla obtenida mezclando suficientemente polvo de óxido de magnesio y un adyuvante de moldeo, tal como grafito. La pureza del óxido de magnesio es, de manera preferente, del 98 % en masa o más, de manera más preferente, del 99 % en masa o más. En particular, no es preferente que el óxido de magnesio contenga impurezas, tales como un componente que aumenta la actividad de deposición de carbono y un componente que se descompone en una atmósfera de gas reductor a alta temperatura (por ejemplo, metales, tales como hierro y níquel y dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>)). La cantidad de estas impurezas contenidas en el óxido de magnesio es, de manera preferente, del 1 % en masa o menos, de manera más preferente, del 0,1 % en masa o menos.

A efectos de cargar un metal catalítico sobre el óxido de magnesio utilizado como soporte, se puede utilizar un procedimiento común, tal como un procedimiento de impregnación. Por ejemplo, en el caso de un procedimiento de impregnación, se dispersa un soporte en una solución acuosa de sal metálica de rutenio y/o rodio. A continuación, el soporte se separa de la solución acuosa, se seca y se calcina.

De manera alternativa, se puede utilizar un procedimiento en el que se evacúa el aire del soporte, se añade poco a poco una solución de una sal metálica en una cantidad aproximadamente igual al volumen de poros para humedecer de manera uniforme la superficie del soporte, y el soporte se seca y se calcina (es decir, un procedimiento de humedad incipiente) o un procedimiento en el que se pulveriza una solución de una sal metálica sobre el soporte (es decir, un procedimiento de pulverización). En estos procedimientos, se puede utilizar una sal soluble en agua, tal como una sal de ácido inorgánico (por ejemplo, un nitrato o un cloruro) o una sal de ácido orgánico (por ejemplo, un acetato o un oxalato), como la sal metálica catalítica. De manera alternativa, el soporte se puede impregnar con una solución obtenida disolviendo, por ejemplo, una sal de acetilacetato metálico en un disolvente orgánico, tal como acetona.

Cuando el soporte se impregna con una solución de dicha sal soluble en agua, la temperatura de secado es, de manera preferente, de 100 °C a 200 °C, de manera más preferente, de 100 °C a 150 °C. Por otra parte, cuando el soporte se impregna con una solución de disolvente orgánico, el soporte se seca, de manera preferente, a una temperatura mayor que el punto de ebullición del disolvente utilizado de 50 °C a 100 °C. La temperatura y el tiempo de calcinación después del secado se seleccionan de manera apropiada dependiendo del área superficial específica del soporte obtenido y es preferente que el soporte se calcine, en general, a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 1.100 °C durante aproximadamente de 3 a 5 horas.

El interior de los tubos 34 del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 está relleno del catalizador, de manera que se consigue una velocidad espacial horaria del gas (GHSV), por ejemplo, de 250 h<sup>-1</sup> a 6.000 h<sup>-1</sup>. El diámetro interno, la longitud y el número de tubos 34 rellenos con el catalizador se determinan también en vista de que, tal como se ha descrito anteriormente, la temperatura de salida y la presión de salida de la parte de tubos son de 550 °C a 900 °C y de 0,15 MPaG a 3,0 MPaG, respectivamente.

Como medio de calentamiento que circula en la parte de carcasa, se puede utilizar un carbonato fundido que tiene una temperatura de aproximadamente 200 °C a 600 °C. Esto es porque un carbonato fundido que tiene una temperatura dentro de dicho intervalo se puede preparar utilizando, como fuente de calor, diferentes energías alternativas, tales como energía renovable sin utilizar energía de combustión de combustible fósil.

5 Por ejemplo, un sistema de energía solar concentrada (CSP), que genera energía utilizando la energía térmica de la luz solar concentrada por lentes o espejos, puede utilizar un carbonato fundido como medio de calentamiento con una temperatura dentro del intervalo anterior. Por lo tanto, cuando se dispone adyacente a un sistema de CSP, el reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 puede compartir un carbonato fundido como medio de calentamiento con el sistema de CSP. Mediante la utilización, de esta manera, de un carbonato fundido como medio de calentamiento, es posible obtener el calor necesario para la reacción de reformado sin emisiones de dióxido de carbono.

10 En lugar de dicho carbonato fundido, se pueden utilizar como medio de calentamiento aire, nitrógeno, helio, dióxido de carbono o una mezcla gaseosa de dos o más de los mismos que tiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 °C a 1.000 °C. Se puede preparar un gas que tiene una temperatura dentro de dicho intervalo mediante la utilización de calor nuclear como fuente de calor. Por ejemplo, cuando se dispone adyacente a una planta de energía atómica, el reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 puede compartir un gas utilizado para enfriar el calor generado en un reactor nuclear con la planta de energía atómica y puede circular el gas en la parte de carcasa del mismo. También en este caso, el calor requerido para la reacción de reformado se puede obtener sin emisiones de dióxido de carbono.

20 Como medio de calentamiento que circula en la parte de carcasa, también se puede utilizar un gas de escape descargado de un alto horno, aunque el medio de calentamiento de la presente invención no deriva de combustibles fósiles. En este caso, el gas de escape puede contener dióxido de carbono y, por lo tanto, en el sentido estricto, cuando también se toma en consideración el dióxido de carbono generado por el funcionamiento del alto horno, no puede decirse que el calor requerido para la reacción de reformado pueda obtenerse sin emisiones de dióxido de carbono. Sin embargo, por ejemplo, cuando el reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se dispone nuevamente adyacente a un alto horno existente para utilizar de manera eficaz el calor de un gas de escape descargado del alto horno como un residuo, se puede obtener la ventaja de que el gas de síntesis se puede producir sin emisiones adicionales de dióxido de carbono, ya que esto no significa que se añada una nueva fuente de descarga de dióxido de carbono.

30 El gas producido descargado de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se alimenta a un primer medio de enfriamiento 4, tal como un intercambiador de calor y se enfría en el mismo hasta aproximadamente 40 °C mediante un medio de enfriamiento, tal como agua refrigerante. El agua condensada generada mediante el enfriamiento se extrae en un primer recipiente de separación gas-líquido 5 y, a continuación, el gas producido se presuriza hasta una presión predeterminada mediante un primer compresor 6 y, a continuación, se alimenta a la etapa de extracción de CO<sub>2</sub>.

40 En la etapa de extracción de CO<sub>2</sub>, el dióxido de carbono contenido en el gas producido se extrae mediante la unidad de extracción de CO<sub>2</sub> 7 utilizando un procedimiento habitual de extracción de CO<sub>2</sub>, tal como absorción química o absorción física. Por ejemplo, en el caso de absorción química utilizando una solución de alcanolamina, el dióxido de carbono se puede extraer de manera eficaz del gas producido mediante el suministro del gas producido a la parte inferior de una torre de absorción equipada con bandejas o un material de empaquetamiento, de tal manera que el gas producido se pone en contacto gas-líquido con un absorbente que fluye hacia abajo desde la parte superior de la torre de absorción. El absorbente que ha absorbido el dióxido de carbono se extrae de la parte inferior de la torre de absorción, se alimenta a una torre de regeneración y se regenera con vapor de arrastre.

45 El dióxido de carbono extraído mediante la torre de regeneración se puede recoger de la parte superior de la torre de regeneración. El dióxido de carbono recogido se alimenta a un tercer compresor 16 como un gas de reciclaje junto con un gas recogido por la unidad de separación de hidrógeno 15, tal como PSA (que se describirá más adelante), se presuriza en la misma hasta una presión predeterminada y se suministra a la parte aguas arriba de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, y se recicla.

50 Mediante la reforma de un hidrocarburo ligero gaseoso mediante el procedimiento descrito anteriormente, que incluye la etapa de reformado y la etapa de extracción de CO<sub>2</sub>, es posible obtener gas de síntesis sin emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Paralelamente, el gas de síntesis tiene un intervalo de proporción molar H<sub>2</sub>/CO aceptable dependiendo de su utilización prevista. Por ejemplo, es necesario que el gas de síntesis utilizado como materia prima para la síntesis de la síntesis de Fischer-Tropsch o la síntesis de metanol tenga una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 2, y es necesario que el gas de síntesis utilizado como materia prima para la síntesis directa de DME tenga una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 1. A efectos de producir directamente dicho gas de síntesis con una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 2 o menos mediante una reacción de reformado, una gran cantidad de CO<sub>2</sub> debe estar presente en la materia prima gaseosa. Además, existe un caso en el que debe producirse hidrógeno gaseoso de alta pureza además del gas de síntesis con una proporción molar de H<sub>2</sub>/C deseada.

65 Por lo tanto, en el ejemplo específico del procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la presente invención, parte del gas producido descargado de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se extrae de manera continua y se alimenta a la etapa de desplazamiento. En la etapa de

desplazamiento, el CO desplaza al H<sub>2</sub> y, a continuación, el gas resultante se somete a la etapa de separación de hidrógeno. En la etapa de separación de hidrógeno, se separa el hidrógeno gaseoso y, además, un gas que contiene CO<sub>2</sub> que permanece después de la separación del hidrógeno gaseoso se combina con la materia prima gaseosa y se recicla. Esto permite producir H<sub>2</sub> de alta pureza y gas de síntesis con una proporción H<sub>2</sub>/CO deseada.

De manera más específica, una parte del gas producido extraído de manera continua a través de la salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 se alimenta a un segundo medio de enfriamiento 8, tal como un intercambiador de calor, y se enfría en el mismo hasta una temperatura adecuada para la posterior reacción de desplazamiento. La parte del gas producido enfriada de este modo se mezcla con vapor de agua, si es necesario y, a continuación, se alimenta a la etapa de desplazamiento utilizando la unidad de reacción de desplazamiento a alta temperatura 9 y la unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura 11.

En la unidad de reacción de desplazamiento a alta temperatura 9, se realiza una reacción de desplazamiento a alta temperatura en presencia de un catalizador a base de hierro-cromo o a base de cobre-cromo. Un gas descargado desde la unidad de reacción de desplazamiento a alta temperatura 9 se enfría hasta una temperatura predeterminada mediante un tercer medio de enfriamiento 10 y, a continuación, se alimenta a la unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura 11. En la unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura 11, se realiza una reacción de desplazamiento a baja temperatura en presencia de un catalizador a base de cobre-zinc.

Un gas descargado desde la unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura 11 se alimenta a un cuarto medio de enfriamiento 12 y se enfría en el mismo hasta una temperatura predeterminada. El agua condensada generada por enfriamiento se extrae a un segundo recipiente de separación gas-líquido 13 y, a continuación, el gas se presuriza hasta una presión predeterminada mediante un segundo compresor 14 y, a continuación, se alimenta a la etapa de separación de hidrógeno. En la etapa de separación de hidrógeno, el gas se separa en hidrógeno gaseoso de alta pureza y otros gases mediante la unidad de separación de hidrógeno 15, tal como una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA).

Cuando se utiliza una unidad de PSA, se puede obtener hidrógeno gaseoso de alta pureza mediante adsorción y desorción utilizando un material poroso, a la vez que se puede recoger un gas que contiene dióxido de carbono. Tal como se ha descrito anteriormente, el gas que contiene dióxido de carbono se suministra a la parte aguas arriba de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 como un gas de reciclaje junto con el dióxido de carbono descargado en la etapa de extracción de CO<sub>2</sub> y se recicla.

Tal como se ha descrito anteriormente, según el procedimiento para la producción de gas de síntesis de la presente invención, se suministra el calor necesario para la reacción de reformado mediante la utilización del medio de calentamiento calentado mediante energía alternativa a los combustibles fósiles y, por lo tanto, no se emite CO<sub>2</sub> a la atmósfera debido a la producción de gas de síntesis. Además, el CO<sub>2</sub> generado mediante la reacción de reformado y la reacción de desplazamiento se separa, y se suministra, a continuación, a la parte aguas arriba de la etapa de reformado y se recicla, y, por lo tanto, no se emite CO<sub>2</sub> a la atmósfera procedente de un fluido del procedimiento que juega un papel en cualquiera de la reacción de reformado y la reacción de desplazamiento. Además, el procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la presente invención, puede tratar CO<sub>2</sub> suministrado de forma externa y, por lo tanto, también puede jugar un papel, no sólo en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, sino también en la utilización del CO<sub>2</sub> como un recurso.

## Ejemplos

[Ejemplo 1]

Los cálculos del diseño del procedimiento se llevaron a cabo en el supuesto de que aproximadamente 40.000 Nm<sup>3</sup>/h de gas de síntesis y aproximadamente 10.000 Nm<sup>3</sup>/h de hidrógeno gaseoso se producen a partir de gas natural, que es un hidrocarburo ligero gaseoso como materia prima gaseosa, con la utilización de un carbonato fundido como medio de calentamiento, según el diagrama de flujo de bloques mostrado en la figura 1. Los cálculos del diseño del procedimiento se llevaron a cabo en las condiciones en las que la temperatura de salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 es de 550 °C, la presión de salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 es de 0,15 MPaG, y se añade vapor de agua saturado a 800 kPaG a la materia prima gaseosa.

Los caudales y composiciones de los flujos determinados mediante los cálculos del diseño del procedimiento se muestran en la siguiente tabla 1. Cabe indicar que los números de corriente indicados en la tabla 1 corresponden a los mostrados en la figura 1.

[Tabla 1]

Además, se diseñaron de forma aproximada equipos principales en base a los resultados de los cálculos mostrados en la tabla 1 anterior. Como resultado, el área de transferencia de calor del reformador del tipo de intercambiador de

calor de carcasa y tubo 3 fue de 4.070 m<sup>2</sup> y el rendimiento neto de entrada total fue de 380 MW.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 1 anterior y los resultados del diseño aproximado de los equipos, se ha encontrado que el gas de síntesis se puede producir utilizando equipos habituales sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

A continuación, se realizó una prueba para evaluar el rendimiento de un catalizador en las condiciones de reacción de reformado utilizadas en los cálculos del diseño del procedimiento. El catalizador utilizado fue un soporte de óxido de magnesio con un área superficial de 0,5 m<sup>2</sup>/g y 800 ppm en peso de rutenio cargado sobre el mismo. Como resultado, se mantuvo constante un índice de conversión de hidrocarburos del 64 %, incluso durante un funcionamiento de 3.000 horas. A partir de esto, se ha encontrado que la utilización de dicho catalizador permite un funcionamiento estable durante un largo período de tiempo sin causar problemas, tales como la deposición de carbono.

[Ejemplo 2]

Los cálculos del diseño del procedimiento se llevaron a cabo en las mismas condiciones de diseño que en el ejemplo 1, a excepción de que la temperatura de salida y la presión de salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3, se cambiaron a 850 °C y 2,00 MPaG, respectivamente, el vapor de agua añadido a la materia prima gaseosa se cambió a vapor de agua saturado a 3.300 kPaG y el medio de calentamiento se cambió del carbonato fundido a un gas.

Los caudales y composiciones de los flujos determinados mediante los cálculos del diseño del procedimiento se muestran en la siguiente tabla 2. Como en el caso del ejemplo 1, los números de corriente indicados en la tabla 2 corresponden a los mostrados en la figura 1.

[Tabla 2]

Además, se diseñaron de forma aproximada equipos principales en base a los resultados de los cálculos mostrados en la tabla 2 anterior. Como resultado, el área de transferencia de calor del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 fue de 17.811 m<sup>2</sup> y el rendimiento neto de entrada total fue de 66 MW.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 2 anterior y los resultados del diseño aproximado para determinar el tamaño del equipo, se ha encontrado que el tamaño del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 es aproximadamente 4,5 veces más grande que el del ejemplo 1, debido a la utilización de un gas como medio de calentamiento, pero no es particularmente poco práctico y, por lo tanto, se puede producir gas de síntesis utilizando equipos habituales sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

A continuación, se realizó una prueba para evaluar el rendimiento de un catalizador en las condiciones de reacción de reformado descritas anteriormente en paralelo con los cálculos del diseño del procedimiento descritos anteriormente. El catalizador utilizado fue un soporte de óxido de magnesio con un área superficial de 0,5 m<sup>2</sup>/g y 800 ppm en peso de rutenio cargado sobre el mismo. Como resultado, se mantuvo constante un índice de conversión de hidrocarburos del 64 %, incluso durante un funcionamiento de 3.000 horas. A partir de esto, se ha encontrado que las condiciones de la reacción de reformado descritas anteriormente eran estables sin causar problemas, tales como la deposición de carbono.

[Ejemplo 3]

Los cálculos del diseño del procedimiento se llevaron a cabo en las mismas condiciones de diseño que en el ejemplo 1, a excepción de que el dióxido de carbono se introdujo de manera externa en la parte de succión del tercer compresor 16 y la cantidad de hidrógeno gaseoso producido cambió a 1.180 Nm<sup>3</sup>/hora.

Los caudales y composiciones de los flujos determinados mediante los cálculos del diseño del procedimiento se muestran en la siguiente tabla 3. Como en el caso de los ejemplos 1 y 2, los números de corriente indicados en la tabla 3 corresponden a los mostrados en la figura 1.

[Tabla 3]

Además, se diseñaron de forma aproximada equipos principales en base a los resultados de los cálculos mostrados en la tabla 3 anterior. Como resultado, el área de transferencia de calor del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 fue de 3.351 m<sup>2</sup> y el rendimiento neto de entrada total fue de 330 MW.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 3 anterior y los resultados del diseño aproximado para determinar el tamaño del equipo, se ha encontrado que, como en el caso del ejemplo 1, el gas de síntesis se puede producir mediante la utilización de equipos habituales sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, incluso cuando se introduce dióxido de carbono de manera externa.

[Ejemplo 4]

5 Los cálculos del diseño del procedimiento se llevaron a cabo en el supuesto de que el gas de síntesis con una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 0,5 se produce mediante la realización del reformado de CO<sub>2</sub> añadiendo el CO<sub>2</sub> gaseoso introducido de forma externa y el CO<sub>2</sub> gaseoso de reciclaje de la etapa de extracción del CO<sub>2</sub> a una materia prima gaseosa sin la adición de vapor de agua y, a continuación, sometiendo la cantidad total del gas de síntesis resultante a la etapa de extracción de CO<sub>2</sub>. Cabe indicar que la temperatura de salida y la presión de salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 fueron 850 °C y 1,3 MPaG, respectivamente, y un medio de calentamiento utilizado en la parte de carcasa fue un gas.

10 Los caudales y composiciones de los flujos determinados mediante los cálculos del diseño del procedimiento se muestran en la siguiente tabla 4. Tal como en el caso de los ejemplos 1 a 3, los números de corriente indicados en la tabla 4 corresponden a los mostrados en la figura 1.

15 [Tabla 4]

20 Además, se diseñaron de forma aproximada equipos principales en base a los resultados de los cálculos mostrados en la tabla 4 anterior. Como resultado, el área de transferencia de calor del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo 3 fue de 15.895 m<sup>2</sup> y el rendimiento neto de entrada total fue de 63 MW.

25 A partir de los resultados mostrados en la tabla 4 anterior y los resultados del diseño aproximado para determinar el tamaño del equipo, se ha encontrado que el gas de síntesis se puede producir mediante la utilización de equipos de tamaño similar a los del ejemplo 2 sin emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, incluso cuando el reformado del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo mediante la adición solamente de dióxido de carbono sin añadir vapor de agua.

30 Cabe indicar que los resultados de los cálculos del diseño del procedimiento realizados en los ejemplos 1 a 4 y las especificaciones principales de los equipos determinadas mediante el diseño aproximado basado en los resultados de los cálculos del diseño del procedimiento se resumen en la tabla 5 siguiente. En la tabla 5, la frase "en una base de calor" significa que la energía eléctrica necesaria para hacer funcionar el compresor se convierte en la cantidad de calor requerida para generar energía eléctrica. Además, la expresión "actividad de carbono" se refiere a un valor calculado mediante la siguiente fórmula 4. Cuando el valor de la actividad de carbono es superior a 1, probablemente el carbono se deposita sobre el catalizador.

35 [Fórmula 4]

$$\text{Actividad de carbono} = K \times (P_{\text{CO}})^2 / (P_{\text{CO}_2}),$$

40 en la que K es la constante de equilibrio de una reacción de  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  y  $P_x$  es la presión parcial del componente x.

[Tabla 5]

45 [Ejemplo comparativo 1]

50 Para fines comparativos, se llevaron a cabo cálculos del diseño del procedimiento en el supuesto de que el gas de síntesis y el hidrógeno gaseoso se producen, de manera sustancial, en las mismas cantidades que los producidos en los ejemplos 1 y 2 mediante reacciones habituales de reformado de CO<sub>2</sub> a alta temperatura y reformado de vapor de agua. Como resultado, las cantidades de gas natural y CO<sub>2</sub> requeridas para la producción de 40.000 Nm<sup>3</sup>/h de gas de síntesis que tiene sustancialmente la misma composición que el producido en los ejemplos 1 y 2 fueron 11.000 Nm<sup>3</sup>/h y 5 t/h, respectivamente, y la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera fue de 12 t/h. El rendimiento de entrada neta total para la producción de dicha cantidad de gas de síntesis fue de 49 MW.

55 Además, tal como en el caso de los ejemplos 1 y 2, la cantidad de gas natural requerida para la producción de 10.000 Nm<sup>3</sup>/h de hidrógeno gaseoso fue de 4.000 Nm<sup>3</sup>/h y la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera fue de 9 t/h. El rendimiento neto de entrada total para la producción de dicha cantidad de hidrógeno gaseoso fue de 16 MW.

60 Tal como puede observarse a partir de los resultados, el rendimiento neto de entrada total fue de 65 MW, es decir, la suma de 49 MW y 16 MW, que era mucho menor que los 380 MW del ejemplo 1. Por otra parte, la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera en el ejemplo comparativo 1 fue de 21 t/h, es decir, la suma de 12 t/h y 9 t/h, mientras que la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera fue de 0 tanto en el ejemplo 1 como en el ejemplo 2.

[Ejemplo comparativo 2]

- 5 Se confirmó una prueba para evaluar el rendimiento catalítico en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó un catalizador a base de Ni utilizado habitualmente (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni: 20 % en peso, área superficial: 80 m<sup>2</sup>/g). Como resultado, el índice de conversión de metano se redujo del 64 % al 48 % después de 5 horas desde el inicio del funcionamiento y, por tanto, se detuvo la operación.

[Ejemplo comparativo 3]

- 10 Se confirmó una prueba para evaluar el rendimiento catalítico en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, a excepción de que se utilizó un catalizador a base de Ni utilizado habitualmente (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni: 20 % en peso, área superficial: 80 m<sup>2</sup>/g). Como resultado, el índice de conversión de metano se redujo del 64 % al 36 % después de 10 horas desde el inicio del funcionamiento y, por tanto, se detuvo la operación.

15 Lista de signos de referencia

- |    |    |  |
|----|----|--|
|    | 1  | Primer medio de calentamiento                                    |
|    | 2  | Segundo medio de calentamiento                                   |
|    | 3  | Reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo |
| 20 | 4  | Primer medio de enfriamiento                                     |
|    | 5  | Primer recipiente de separación gas-líquido                      |
|    | 6  | Primer compresor   |
|    | 7  | Unidad de extracción de CO <sub>2</sub>                          |
|    | 8  | Segundo medio de enfriamiento                                    |
| 25 | 9  | Unidad de reacción de desplazamiento a alta temperatura          |
|    | 10 | Tercer medio de enfriamiento                                     |
|    | 11 | Unidad de reacción de desplazamiento a baja temperatura          |
|    | 12 | Cuarto medio de enfriamiento                                     |
|    | 13 | Segundo recipiente de separación gas-líquido                     |
| 30 | 14 | Segundo compresor  |
|    | 15 | Unidad de separación de hidrógeno                                |
|    | 16 | Tercer compresor   |

[Tabla 1]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Número de corriente	-	Saturada	550	-	40	-	-	-	-	214	-	-	40	-
Temperatura (°C)	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Presión (MPaG)	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal (Nm <sup>3</sup> /hora)	13.900	-	298.000	-	33.500	100.000	39.600	123.000	-	123.000	-	10.000	93.200	0,0
(toneladas/hora)	-	53,8	-	29,4	-	-	-	-	0,0	-	10,8	-	-	-
Composición (% molar)														
H <sub>2</sub>	-	-	10	-	52	-	60	10	-	16	-	100	3,9	-
CO	-	-	6,7	-	35	-	30	6,7	-	0,3	-	-	0,4	-
CO <sub>2</sub>	-	-	57	-	-	100	-	57	-	64	-	-	84	100
H <sub>2</sub> O	-	100	24	100	0,7	-	0,6	24	100	17	100	-	8,6	-
N <sub>2</sub>	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	93	-	2,3	-	11	-	10	2,3	-	2,3	-	-	3,0	-
C <sub>2</sub>	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 2]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Número de corriente	-	Saturada	850	-	40	-	-	-	-	241	-	-	40	-
Temperatura (°C)	-	3,3	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Presión (MPaG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal (Nm <sup>3</sup> /hora)	13.800	-	75.000	-	33.000	4.220	39.100	30.900	-	43.700	-	10.000	17.600	0,0
(toneladas/hora)	-	12,4	-	5,5	-	-	-	-	10,2	-	7,7	-	-	-
Composición (%) molar)														
H <sub>2</sub>	-	-	39	-	52	-	60	39	-	46	-	100	20	-
CO	-	-	27	-	35	-	30	27	-	0,5	-	-	1,2	-
CO <sub>2</sub>	-	-	9,6	-	-	100	-	9,6	-	25	-	-	62	100
H <sub>2</sub> O	-	100	16	100	0,4	-	0,6	16	100	22	100	-	0,7	-
N <sub>2</sub>	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	93	-	8,9	-	12	-	10	8,9	-	6,3	-	-	16	-
C <sub>2</sub>	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 3]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Número de corriente	-	Saturada	550	-	40	-	-	-	-	213	-	-	40	-
Temperatura (°C)	-	0,8	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Presión (MPaG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal (Nm <sup>3</sup> /hora)	11.800	-	229.000	-	33.500	100.000	39.600	54.500	-	54.500	-	1.180	41.200	2.370
(toneladas/hora)	-	43,9	-	29,4	-	-	-	-	0,0	-	4,8	-	-	-
Composición (%) molar														
H <sub>2</sub>	-	-	10	-	52	-	60	10	-	16	-	100	3,9	-
CO	-	-	6,7	-	35	-	30	6,7	-	0,3	-	-	0,4	-
CO <sub>2</sub>	-	-	57	-	-	100	-	57	-	64	-	-	84	100
H <sub>2</sub> O	-	100	24	100	0,7	-	0,6	24	100	17	100	-	8,6	-
N <sub>2</sub>	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	93	-	2,3	-	11	-	10	2,3	-	2,3	-	-	3,0	-
C <sub>2</sub>	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 4]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Número de corriente	-	-	850	-	40	-	40	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura (°C)	-	-	850	-	40	-	40	-	-	-	-	-	-	-
Presión (MPaG)	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal (Nm <sup>3</sup> /hora)	9.650	-	55.800	-	39.600	10.600	39.600	-	-	-	-	-	-	15.700
(toneladas/hora)	-	-	-	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Composición (% molar)														
H <sub>2</sub>	-	-	23	-	32	-	32	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	46	-	64	-	64	-	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	19	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	100
H <sub>2</sub> O	-	-	11	100	0,6	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub>	93	-	2,0	-	2,8	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub>	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub>	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub>	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>5</sub>	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[Tabla 5]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condiciones de la mezcla gaseosa					
Proporción molar S/C	-	4,0	0,85	4,0	-
Proporción molar CO <sub>2</sub> /C	-	9,6	0,82	9,4	2,4
Condiciones del gas de síntesis					
Proporción molar H <sub>2</sub> /CO	-	2,0	2,0	2,0	0,5
Contenido de metano	% vol.	10	10	10	2,8
Presión de entrada de la unidad de PSA 15	MPaG	1,0	1,8	1,0	-
Presión de entrada de la unidad de extracción de CO <sub>2</sub> 7	MPaG	1,0	1,9	1,0	1,2
Rendimiento de la unidad					
Unidad de extracción de CO <sub>2</sub> 7	MW	177	7,4	177	19
1 <sup>er</sup> compresor 6	MW	13 (43)	0	13 (45)	0
2 <sup>o</sup> compresor 14	MW	16 (53)	0	7,3 (24)	-
3 <sup>er</sup> compresor 16	MW	11 (37)	3,8 (13)	7,8 (26)	3,7 (12)
1 <sup>er</sup> medio de calentamiento 1	MW	0,9	0,9	0,8	0,7
2 <sup>o</sup> medio de calentamiento 2	MW	55	10	42	5,2
1 <sup>er</sup> medio de enfriamiento 4	MW	-37	-13	-37	-16
2 <sup>o</sup> medio de enfriamiento 8	MW	-13	-6,0	-5,6	-
3 <sup>er</sup> medio de enfriamiento 10	MW	-13	-6,1	-5,8	-
4 <sup>o</sup> medio de enfriamiento 12	MW	-4,4	-3,0	-1,9	-
Rendimiento del vapor añadido	MW	39 + 0	9,1 + 7,5	32 + 0	-
Rendimiento neto de entrada total	MW	380	66	330	63
Condiciones del reformador 3					
Caudal de entrada	Nm <sup>3</sup> /h	274.570	15.575	210.528	36.195
Temperatura de entrada/Temperatura de salida	° C	500/550	500(850)	500/550	500/850
Presión de salida	MPaG	0,15	2,00	0,15	1,3
Rendimiento	MW	43	47	34	42
ΔT	° C	50	50	50	50
Coefficiente total de transferencia de calor	Kcal/m <sup>2</sup> h°C	200	50	200	50
Área de transferencia de calor necesaria	m <sup>2</sup>	3.611	16.165	2.923	14.445
Diámetro externo del tubo	mm	50,8	50,8	50,8	50,8
Longitud x grosor del tubo	m x mm	3 x 2,8	12 x 3,7	3 x 2,8	12 x 3,7

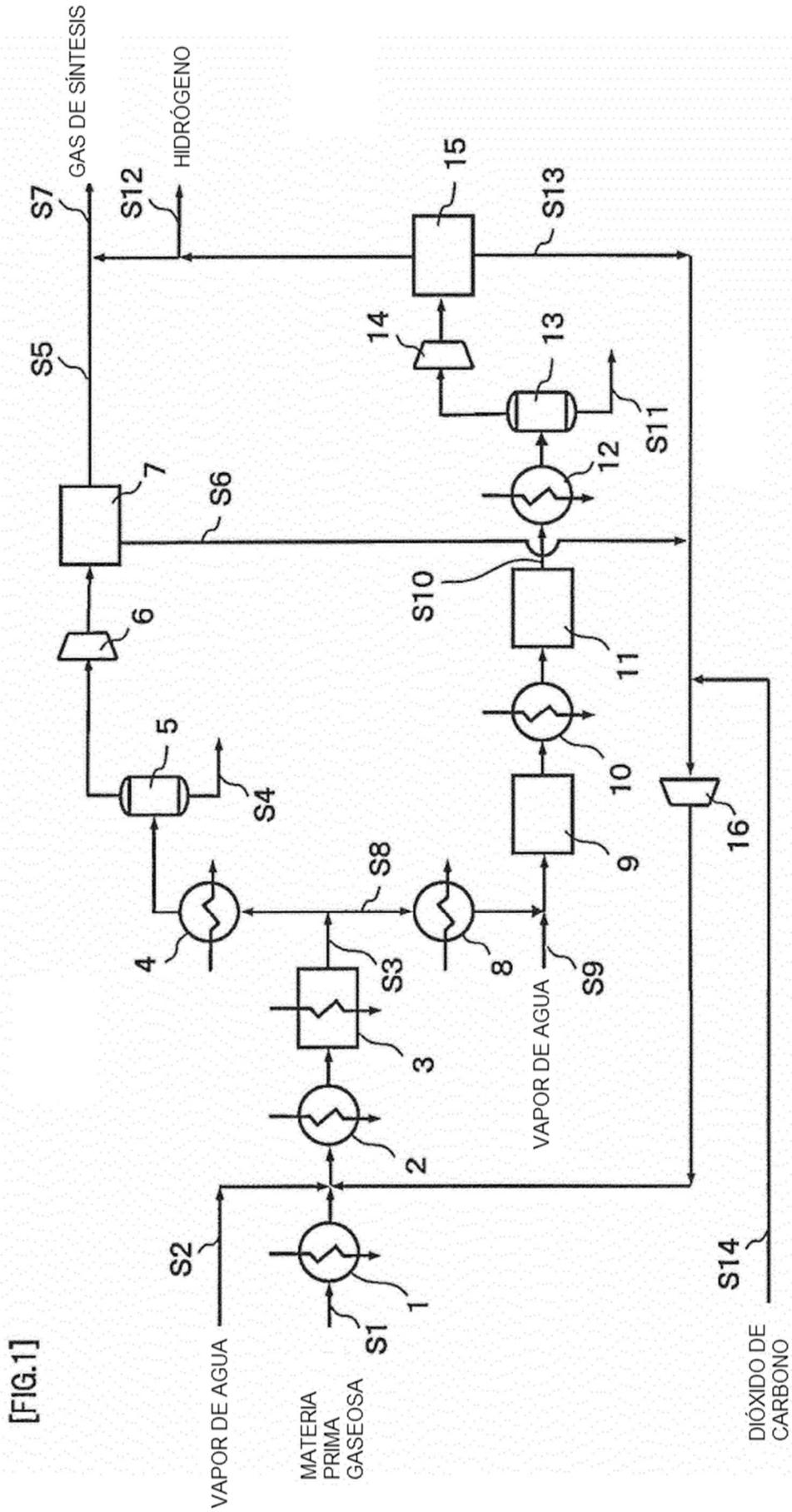
## ES 2 784 193 T3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Número de tubos	-	8.500	9.300	7.000	8.300
Área de transferencia de calor eficaz	m <sup>2</sup>	4.070	17.811	3.351	15.895
Volumen del catalizador	m <sup>3</sup>	46	194	38	174
GHSV	l/h	5.950	265	5.540	209
Actividad de carbono en la salida	-	0,90	0,90	0,90	0,90

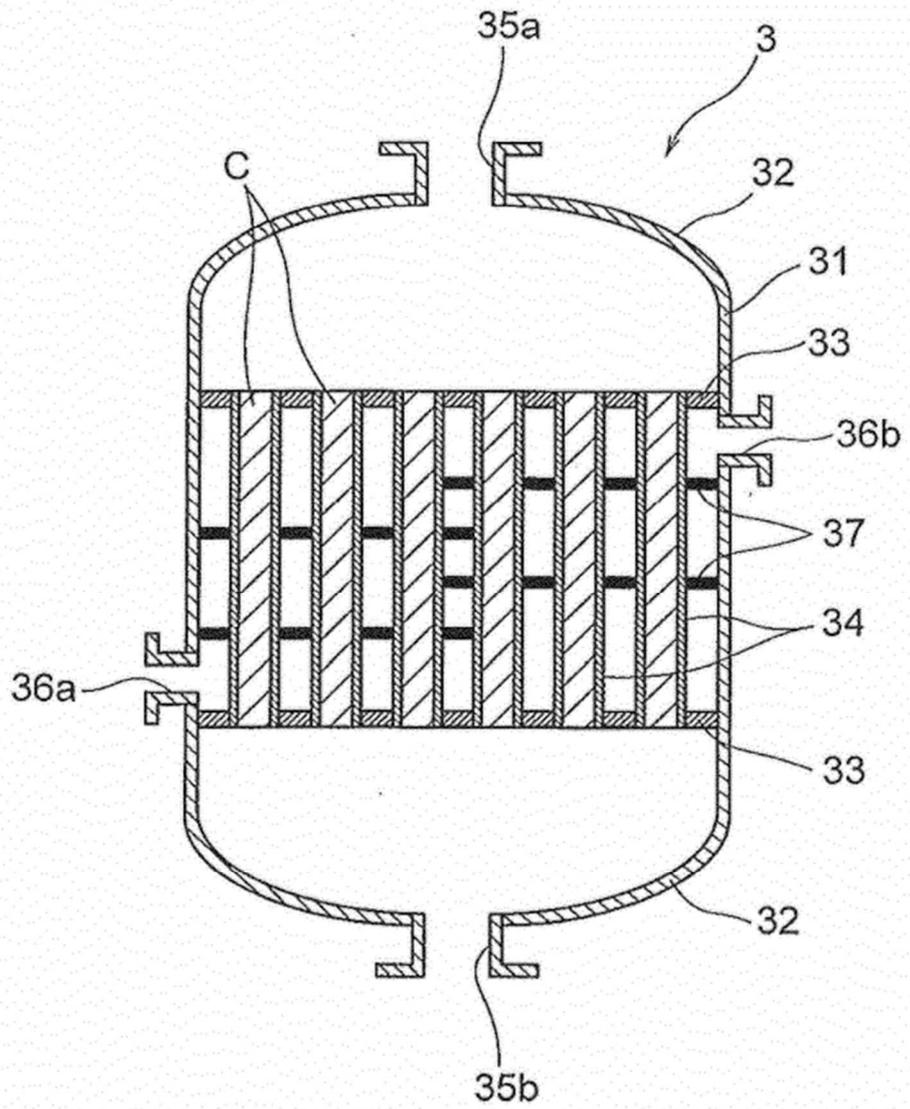
Nota: Los valores en paréntesis son en una base de calor

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de gas de síntesis que comprende:
- 5 una etapa de reformado, en la que un hidrocarburo ligero gaseoso se reforma mediante el suministro del hidrocarburo ligero gaseoso que contiene vapor de agua y/o dióxido de carbono añadido al mismo a una parte de tubos, rellena de un catalizador, de un reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo (3), y la circulación de un medio de calentamiento calentado utilizando, como fuente de calor, energía no derivada de combustibles fósiles en una parte de carcasa del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo (3);
- 10 una etapa de extracción de CO<sub>2</sub>, en la que una parte del gas producido descargado de la parte de tubos se somete a la extracción de CO<sub>2</sub> para obtener gas de síntesis; y  
una etapa de desplazamiento y separación de hidrógeno, en la que otra parte del gas producido se somete a una reacción de desplazamiento y la posterior etapa de separación de hidrógeno para obtener hidrógeno gaseoso;
- 15 en el que el dióxido de carbono extraído de la etapa de extracción de CO<sub>2</sub> y un gas que contiene dióxido de carbono que permanece después de la separación del hidrógeno gaseoso en la etapa de desplazamiento y separación de hidrógeno, se suministran a una parte aguas arriba de la parte de tubos y se reciclan como materia prima para el gas de síntesis.
- 20 2. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 1, en el que la energía no derivada de combustibles fósiles es, como mínimo, una de energía solar y energía nuclear.
3. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 1 o 2, en el que el medio de calentamiento es un carbonato fundido que tiene una temperatura en el intervalo de 200 °C a 600 °C.
- 25 4. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 1 o 2, en el que el medio de calentamiento es aire, nitrógeno, helio, dióxido de carbono o una mezcla gaseosa de dos o más de ellos, que tiene una temperatura en el intervalo de 200 °C a 1.000 °C.
- 30 5. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la separación del hidrógeno gaseoso se realiza utilizando una unidad de PSA (15).
6. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la extracción de CO<sub>2</sub> se realiza mediante absorción química.
- 35 7. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura de salida y la presión de salida de la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo (3) son de 550 °C a 900 °C y de 0,15 MPaG a 3,0 MPaG, respectivamente.
- 40 8. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el gas suministrado a la parte de tubos del reformador del tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubo (3) tiene una proporción molar de vapor de agua/carbono de 0,8 a 5,5 y una proporción molar de dióxido de carbono/carbono de 0,6 a 13,0.
- 45 9. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador tiene óxido de magnesio como soporte y rutenio y/o rodio cargado sobre el mismo en una cantidad de 200 a 2.000 ppm en peso con respecto al metal.
- 50 10. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 9, en el que el soporte tiene un área superficial específica de 0,1 m<sup>2</sup>/g a 5,0 m<sup>2</sup>/g.
11. Procedimiento para la producción de gas de síntesis, según la reivindicación 9 o 10, en el que el soporte tiene forma de anillo, forma con múltiples agujeros o forma de comprimido.



[FIG. 2]



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

10

• JP 2006056766 A

• DE 3933284 A1