

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 283**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2017** **PCT/US2017/065970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018** **WO18111971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2017** **E 17832629 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2020** **EP 3554993**

54 Título: **Método de reducción del catalizador en una planta de hidrógeno**

30 Prioridad:

15.12.2016 US 201615379610

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

22.06.2021

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
10 Riverview Drive
Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

WARTA, ANDREW M.;
RAYBOLD, TROY M. y
BARNES, DAVID R. JR.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 835 283 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de reducción del catalizador en una planta de hidrógeno

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un método para reducir un catalizador utilizado en una planta de hidrógeno o de gas de síntesis. Más específicamente, la invención se refiere a la reducción de un catalizador empleado en el reformador de metano con vapor o prerreformador, donde un catalizador de níquel oxidado se reduce a níquel metálico antes de la introducción de la materia prima principal en el reformador de metano con vapor/prerreformador.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los hidrocarburos tales como gas natural, nafta o gas de petróleo licuado (LPG) se pueden convertir catalíticamente con vapor para obtener un gas de síntesis (es decir, una mezcla de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), comúnmente denominado como "gas de síntesis"). Este proceso, denominado reformación de metano con vapor, es bien conocido y se utiliza típicamente para obtener el gas de síntesis que puede usarse finalmente en la producción de
20 hidrógeno, metanol, amoníaco u otras sustancias químicas. El reformador de metano con vapor (SMR) es un horno que tiene numerosos tubos de reformación que contienen catalizador dispuestos en filas paralelas, y en los que tiene lugar la reacción endotérmica de reformado con vapor. Cuando se arranca el reformador de metano con vapor después de sustituir el catalizador de los tubos, el catalizador de los tubos SMR debe reducirse desde su estado inicial oxidado. La reducción se puede conseguir introduciendo vapor y un fluido reductor en el catalizador. En muchos lugares, el fluido
25 reductor será gas natural (es decir, metano) que es la materia prima principal del hidrógeno SMR en una operación normal. Alternativamente, este fluido reductor puede ser hidrógeno provisto desde una instalación productora de hidrógeno, una conducción existente o suministrado en forma líquida mediante tanques y/o camiones cisterna.

30 En las áreas donde el gas natural o el hidrógeno no están fácilmente disponibles, y cuando la planta/SMR utiliza una materia prima diferente tal como nafta ligera o pesada, o gas de petróleo licuado, puede ser muy difícil y costoso desde el punto de vista logístico encontrar suficientes fuentes de gas natural o hidrógeno para la reducción inicial del catalizador. Por lo tanto, sería deseable y necesario un fluido reductor diferente.

35 En lugares en donde el gas natural y/o el hidrógeno no son suficientemente abundantes para la reducción catalítica o como materia prima, se ha reconocido que se pueden utilizar otros fluidos reductores, tales como metanol o amoníaco. En la técnica relacionada, y con referencia a la patente británica n.º 1.465.269, se describe la reducción inicial de un catalizador mediante la introducción de metanol y vapor en el reactor. Análogamente, la solicitud internacional con n.º de publicación WO 2014/184022 describe el uso de metanol para la reducción inicial del catalizador con énfasis en los prerreformadores, así como en el hidrógeno para la desulfuración. Aunque estos documentos generalmente se refieren a
40 la reducción de un catalizador antes de iniciar la operación de reformado, no describen hacerlo con el proceso y/o aparato de la presente invención, en donde el fluido reductor se introduce a través de boquillas de enfriamiento por pulverización ya existentes que se utilizan posteriormente para controlar la temperatura durante el funcionamiento normal de la planta.

45 Para superar las desventajas de la técnica relacionada, es un objeto de la presente invención utilizar el equipo de la planta ya existente dentro de una planta de hidrógeno o gas de síntesis, que está previsto para el funcionamiento normal de la planta, para la etapa inicial de reducción del catalizador con fluidos reductores alternativos como metanol o amoníaco. Otro objeto de la presente invención es reducir o incluso eliminar los gastos de capital en artículos tales como intercambiadores de calor, tanques, tuberías, etc., que solo se emplearían en el arranque inicial de la planta o durante las posteriores e infrecuentes reducciones del catalizador. Además, esto eliminaría el coste
50 adicional de mantenimiento del equipo que tiene uso limitado. Otro objeto de la invención es extender el proceso y aparato de la presente invención a otros tipos de formadores de reformadores, que pueden incluir prerreformadores, reformadores autotérmicos y posiblemente otros reactores que requieran la reducción del catalizador.

55 Otros objetos y aspectos de la presente descripción resultarán evidentes para el experto en la técnica tras la revisión de la memoria descriptiva, los dibujos y las reivindicaciones adjuntas a esto.

Resumen de la invención

60 Según un aspecto de la invención, se proporciona un método para arrancar una planta de hidrógeno o de gas de síntesis integrada que incluye un reactor que tiene un catalizador en su interior, que incluye:

proporcionar un fluido reductor del catalizador, e introducir el fluido reductor del catalizador en la corriente de vapor a través de boquillas de enfriamiento por pulverización de líquido;

65 introducir la mezcla de fluido reductor de catalizador y corriente de vapor y reducir un catalizador dispuesto dentro del reactor; y

después de eso, agregar la materia prima del reactor y la corriente de vapor al reactor, donde la reformación se lleva a cabo y donde se introduce agua líquida a través de las boquillas de enfriamiento por pulverización de líquido como medio para controlar la temperatura de la corriente combinada de reactivo y vapor.

Breve descripción de las figuras

Los objetos y ventajas de la invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la misma en relación con la figura adjunta, en donde los mismos números indican las mismas características en toda la descripción y en donde:

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso que ilustra el equipo de una planta de hidrógeno ilustrativa para el arranque inicial utilizando metanol, y el funcionamiento en estado estacionario utilizando nafta como materia prima.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un método y aparato para reducir un catalizador empleado en la formación de gas de síntesis, activándolo de esta forma para la reformación. Generalmente, los procesos para reducción de un catalizador, tal como catalizador de níquel, con metanol, se describen en la patente británica n.º 1.465.269. Los fluidos reductores alternativos, como el metanol o amoníaco, se usan cuando el hidrógeno no está fácilmente disponible y cuando la materia prima principal no se puede usar como agente reductor debido a la posible desactivación del catalizador por coquización u otros mecanismos. Las materias primas problemáticas son, típicamente, más pesadas que gas natural, como LPG o nafta.

Hasta este momento, la utilización de reductores alternativos como metanol o amoníaco requeriría un equipo dedicado para introducir el reductor en el catalizador. Este equipo puede incluir recipientes de almacenamiento, bombas, vaporizadores u otros intercambiadores de calor, válvulas de control, válvulas de aislamiento y todas las conducciones, instrumentación y controles asociados. La presente invención detallada en la presente descripción reduce la cantidad de este equipo dedicado, en lugar de reasignar equipo que tiene otra función durante el funcionamiento normal. Específicamente, una boquilla de enfriamiento por pulverización que se utiliza normalmente para controlar la temperatura de la alimentación a la entrada del SMR se puede reasignar para introducir metanol destinado a la reducción del catalizador.

En una realización ilustrativa, la planta de hidrógeno integrada que es adecuada para llevar a cabo la invención puede incluir al menos un prerreformador así como el SMR. El metanol líquido se puede proporcionar mediante un camión cisterna en un recipiente de almacenamiento a través de una bomba de transferencia. El recipiente de almacenamiento es, preferiblemente, un recipiente de almacenamiento existente diseñado para una materia prima secundaria durante el funcionamiento normal, por ejemplo, LPG, pero que puede dedicarse a este propósito. Para garantizar que el metanol está exento de impurezas que puedan dañar el catalizador de reformado o prerreformado, se hace pasar a través de un filtro, por ejemplo utilizando carbón activo para eliminar las impurezas.

Las bombas de alimentación de metanol elevan la presión del metanol líquido limpio hasta lo necesario para su introducción en el vapor corriente arriba del reformador. Estas bombas pueden bien estar diseñadas para este servicio o, preferiblemente, ser las mismas bombas que las usadas para elevar la presión de una materia prima secundaria durante un funcionamiento normal en estado estacionario, por ejemplo, LPG.

Las bombas envían el metanol por una línea corriente arriba del SMR para introducir el metanol líquido, mezclarlo con una corriente de vapor, a través de una boquilla de enfriamiento por pulverización cuya finalidad principal durante el funcionamiento normal en estado estacionario de la planta de hidrógeno es pulverizar agua líquida como medio de control de la temperatura. El metanol se inyecta en la corriente de vapor y se evapora. La relación molar mínima de vapor a metanol es 20:1, donde el caudal de metanol se aumenta lentamente hasta un caudal deseado. Sin embargo, generalmente la relación de vapor a metanol está en el intervalo de 20:1-30:1, preferiblemente 20:1-25:1, y con máxima preferencia 20:1-23:1. La temperatura de entrada del reactor de cambio se monitoriza y se controla, tomando muestras cada hora para analizar el condensado del proceso. La relación molar de vapor a hidrógeno a la salida del tubo debe mantenerse entre 6-8 mientras se genera hidrógeno. A medida que el proceso de producción de hidrógeno comienza con la pureza requerida, se almacena en receptores de hidrógeno y puede usarse mediante recirculación del hidrógeno como etapa de reducción para uso futuro en, por ejemplo, la reducción del catalizador de desulfatación.

Después de eso, se comienza el funcionamiento normal de la planta de hidrógeno integrada donde la materia prima principal se introduce y se interrumpe la introducción de metanol desde los recipientes de almacenamiento. Las boquillas de enfriamiento por pulverización de líquido se alimentan en su lugar desde un suministro de agua alimentado a una caldera para suministrar el mismo al alimento mezclado como un medio de control de temperatura. Por ejemplo, cuando se desea una temperatura inferior en la entrada del reformador, se pulveriza un mayor caudal de agua a través de las boquillas de enfriamiento por pulverización, en donde se evapora y enfría la corriente de materia prima.

Con referencia a la Fig. 1, se explica el arranque inicial y el funcionamiento normal en estado estacionario de la presente invención de una planta de hidrógeno ilustrativa.

El arranque inicial de la planta de proceso 100 integrada requiere, típicamente, la activación de los catalizadores empleados en el reactor 70 de metano con vapor y, potencialmente, otros reactores (por ejemplo, prerreformador). Este reactor 70 es, típicamente, un reactor de tubos incluido en un horno encendido. Los catalizadores proporcionados en los tubos 50 del reformador se suministran típicamente en estado oxidado (pasivado). La activación requiere la reducción química de las especies metálicas reactivas (por ejemplo, níquel). Esta reducción puede lograrse durante el arranque inicial mediante el uso de un fluido reductor como metanol.

El procedimiento de arranque inicial es conocido del experto en la técnica. Típicamente, las líneas de proceso se preparan, se purgan y se calientan. Los quemadores del reactor 70 de reformación de metano con vapor se calcinan usando un combustible primario 250, tal como nafta. El vapor se genera en calderas 60 y 240 y se alimenta al reactor 70 de reformación de metano con vapor a través de corriente 45.

El metanol líquido se transferirá desde un camión cisterna a un recipiente 210 de almacenamiento. Es recipiente de almacenamiento es, preferiblemente, un recipiente de almacenamiento existente diseñado para una materia prima secundaria durante el funcionamiento normal en estado estacionario, por ejemplo, LPG. Para garantizar que el metanol está exento de impurezas que puedan dañar el catalizador de reformado o prerreformado, se hace pasar a través de un filtro que elimina las impurezas (por ejemplo, utilizando carbón activo). Este filtro se dimensiona para un tiempo de residencia mínimo de al menos cinco minutos para garantizar la adecuada eliminación de contaminantes.

Después de eso, las bombas 220 de alimentación de metanol se arrancan para elevar la presión del metanol líquido limpio hasta la necesaria para su introducción en la corriente 30 de vapor corriente arriba de los tubos 50 del reformador. Estas bombas bien pueden diseñarse de forma personalizada para este servicio o, preferiblemente, ser las mismas bombas que las usadas para elevar la presión de una materia prima secundaria durante un funcionamiento normal en estado estacionario, por ejemplo, LPG.

Durante el arranque inicial, las válvulas de aislamiento 320 y 330 están cerradas. La válvula 310 de aislamiento se abre para introducir metanol 230 líquido en la corriente 30 mediante la boquilla 35 de enfriamiento por pulverización, donde se vaporiza. La relación de vapor a metanol estará comprendida entre 20:1 y 30:1, preferiblemente entre 20:1 y 23:1, donde el caudal de metanol líquido se aumenta lentamente desde el valor inicial en el intervalo de 500-1500 kg/h hasta un caudal deseado en el intervalo de 3000-6000 kg/h durante 3-12 horas.

El caudal de la corriente 230 se controla mediante una válvula 340 de control mediante un bucle de control de relación. El controlador 360 de relación calcula la relación de caudales entre la corriente 230 y la corriente 20 que indica al controlador 370 de caudal la cantidad de metanol a fluir a través de la válvula 340 basándose en el caudal de la corriente 20 de vapor para cumplir la proporción de vapor a metanol deseada.

La reducción del catalizador se puede monitorizar mediante termopares, o más comúnmente, monitorizando visualmente el color/temperatura de los tubos 50 del reformador. Antes de introducir el fluido reductor durante la reducción inicial del catalizador, la parte exterior de los tubos 50 del reformador brillan visiblemente en color rojo. Después de introducir el vapor mixto calentado y la corriente 45 de fluido reductor en el interior de los tubos 50 del reformador, se iniciará la reacción de reformado endotérmica. La reacción endotérmica hará que los tubos se enfríen, dando como resultado un oscurecimiento visible y ennegrecimiento del color de la parte exterior del tubo. Durante un número de horas de introducción del fluido reductor y el vapor, los tubos 50 del reformador se irán oscureciendo visiblemente, continuando el color más oscuro continuo a lo largo de la longitud de los tubos 50 del reformador a medida que el frente de la reacción reduce el catalizador en esa ubicación. La reducción del catalizador se completa cuando todos los tubos del reformador se han oscurecido visiblemente en toda su longitud, o después de proporcionar el fluido reductor y el vapor en el límite superior del intervalo de tiempo prescrito proporcionado por el proveedor del catalizador (p. ej. 12 horas).

A medida que el hidrógeno se genera a un flujo mayor que la velocidad mínima necesaria para operar la unidad 90 de adsorción con cambio de presión (PSA) (lo que tardará cierto número de horas), al PSA arranca y proporciona hidrógeno de la pureza requerida para almacenar en los receptores de hidrógeno, que se pueden usar mediante la recirculación 95 de hidrógeno casi puro como fluido reductor para futuras etapas, tal como la reducción del catalizador de desulfuración contenido en el recipiente 15 y/o el catalizador de prerreformado. Una vez que todos los recipientes y líneas de proceso están preparados, se abre la válvula 330 de aislamiento, la alimentación primaria (p. ej., nafta) se introduce a través de la corriente 5 de alimentación, y se reduce la alimentación 230 de metanol. Una vez que la planta opera totalmente con la alimentación primaria y el caudal de metanol se ha reducido a cero, la válvula 310 de aislamiento se cierra, aislando la corriente 230 de la boquilla 35 de enfriamiento por pulverización y comienza el modo de funcionamiento normal.

Durante el funcionamiento normal en estado estacionario de esta realización, una materia prima 5 de nafta se alimenta a la planta de proceso 100. En el caso de una materia prima de nafta, la nafta se bombea en forma líquida desde un tanque (no se muestra) hasta una presión lo suficientemente alta para superar las pérdidas de presión en la línea de proceso y alcanza la unidad 90 de PSA a una presión deseada (p. ej., 1379 a 2758 kPa (200-400 psia)). La alimentación líquida se mezcla con la corriente 95 de hidrógeno recirculado casi puro antes de vaporizarse y sobrecalentarse en uno o más intercambiadores de calor 10, y a continuación se calienta en uno o más intercambiadores de calor para alcanzar la temperatura requerida para la hidrogenación y desulfuración 15

(p. ej., de 260 a 427 °C (500-800 °F), preferiblemente ~371 °C (700 °F)). Después de la hidrogenación y la desulfurización, la alimentación se mezcla con una corriente 20 de vapor, preferiblemente generada por el proceso y se proporciona a una temperatura supercalentada, para alcanzar una relación de vapor a carbono deseada (p. ej., 1,5-3,5, preferiblemente ~2,8) para crear una corriente de alimentación mixta.

La corriente 30 de alimentación mixta resultante se calienta típicamente en uno o más intercambiadores de calor 40 hasta una temperatura de entrada deseada para un reactor de reformación de metano con vapor. La corriente 45 de alimentación mixta fluye a través de los tubos 50 del reformador llenos con un catalizador a base de níquel que se ha reducido durante el arranque inicial. Las temperaturas de entrada del reformador están en el intervalo de 482 a 704 °C (900-1300 °F), preferiblemente 566 a 649 °C (1050-1200 °F). La alimentación mixta experimenta una reacción de reformación endotérmica que genera un gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono (CO).

Este gas de síntesis, que sale del reactor a un intervalo de temperatura de 760 a 982 °C (1400-1.800 °F), preferiblemente 843 a 899 °C (1550-1650 °F), se enfría a través de uno o más intercambiadores de calor 60. De forma adicional, cuando se desean mayores recuperaciones de hidrógeno, se utilizan uno o más catalizadores adicionales (p. ej., óxido de hierro) que contienen recipientes de reacción 80 para realizar una reacción exotérmica de desplazamiento de gas con agua. La conversión de desplazamiento de gas con agua convierte la mayoría del CO a dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno adicionales. El gas de síntesis se enfría en uno o más intercambiadores de calor 10 y 110 a una temperatura de entrada deseada para la unidad 90 de adsorción por cambio de presión (PSA) en el intervalo de 26,7 a 48,9 °C (80-120 °F).

Cuando se desean productos distintos a hidrógeno, se pueden incluir otras operaciones unitarias. Un ejemplo es un equipo adicional para una mayor recuperación de monóxido de carbono que puede incluir, pero no se limita a, unidades de adsorción de amina y separaciones de base por destilación criogénica. Una parte del intercambio de calor dentro del proceso incluirá de forma típica la generación de vapor, de forma típica tanto para usar en el proceso y como producto 120 de exportación.

Un método para controlar la temperatura en la entrada a los tubos 50 del reformador es hacer fluir agua 25 líquida a través de la válvula 320 de aislamiento abierta, y pulverizar esta agua líquida a través de la boquilla 35 de enfriamiento por pulverización al interior de la corriente 30 de alimentación mixta corriente arriba de los tubos 50 del reformador. La corriente de alimentación mixta se enfría debido al enfriamiento evaporativo natural de esta corriente de agua pulverizada. La temperatura de entrada a los tubos 50 del reformador se monitoriza mediante el indicador 350 de temperatura y un bucle de control determina el caudal de agua líquida que debe fluir a través de la válvula 340 de control para conseguir la temperatura deseada. Esta boquilla 35 de enfriamiento por pulverización es la misma boquilla de enfriamiento por pulverización usada para pulverizar metanol para reducir el catalizador durante el arranque inicial. Preferiblemente, esta adición de agua se tiene en cuenta en la relación total de vapor a carbono de la planta.

El uso de boquillas pulverizadoras no se limita al control de la temperatura del reactor de reformación de metano con vapor. Boquillas pulverizadoras similares pueden proporcionar control de temperatura mediante enfriamiento para varias corrientes, lo que incluye aunque no de forma limitativa las corrientes de entrada al prerreformador, así como otras corrientes de proceso.

Aunque la invención se ha descrito en detalle con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para el experto en la técnica que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones así como utilizar equivalentes, sin abandonar el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para iniciar una planta de hidrógeno o gas de síntesis integrada que incluye un reactor que tiene un catalizador en el mismo, que comprende:
 - proporcionar un fluido de reducción del catalizador, e introducir el fluido de reducción del catalizador en una corriente de vapor a través de boquillas de enfriamiento por pulverización de líquido;
 - introducir la mezcla de fluido de reducción de catalizador y corriente de vapor y reducir un catalizador dispuesto dentro del reactor; y
 - después de eso, agregar la materia prima del reactor y la corriente de vapor en el reactor donde la reformación se lleva a cabo y en donde el agua líquida se introduce a través de las boquillas de enfriamiento por pulverización de líquido como un medio para controlar la temperatura de la materia prima combinada de reactantes y corriente de vapor.
2. El método de la reivindicación 1, donde el fluido de reducción se selecciona de metanol, amoníaco y urea.
3. El método de la reivindicación 1, donde la materia prima se selecciona de gas natural, nafta y LPG.
4. El método de la reivindicación 1, donde el reactor es un prerreformador o un reformador de metano con vapor que tiene el catalizador en el mismo.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador es a base de níquel.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la temperatura en la entrada del reactor está en el intervalo de 482 a 704 °C (900-1300 °F) durante una operación normal en estado estable.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende: eliminar un gas de síntesis en la salida del reactor durante la operación en estado estable a una temperatura en el intervalo de 760 a 982 °C (1400-1800 °F).
8. El método de la reivindicación 1, en donde se logra la relación molar mínima de fluido de vapor a catalizador en el intervalo de 20:1 a 30:1.
9. El método de la reivindicación 1, en donde se logra la relación molar mínima de fluido de vapor a catalizador en el intervalo de 20:1 a 23:1.
10. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido de reducción del catalizador se almacena en un recipiente normalmente utilizado para una materia prima de planta.
11. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido de reducción del catalizador se bombea desde el almacenamiento utilizando una bomba utilizada en operaciones normales para una materia prima de planta.
12. El método de la reivindicación 11, en donde el fluido de reducción del catalizador se purifica adicionalmente dirigiendo dicho fluido de reducción del catalizador a través de un filtro de lecho de carbón activado.
13. El método de la reivindicación 1, en donde la relación de vapor a carbono de la materia prima del reactor y la corriente de vapor está en el intervalo de 1,5 a 3,5 durante la operación normal de estado estable.

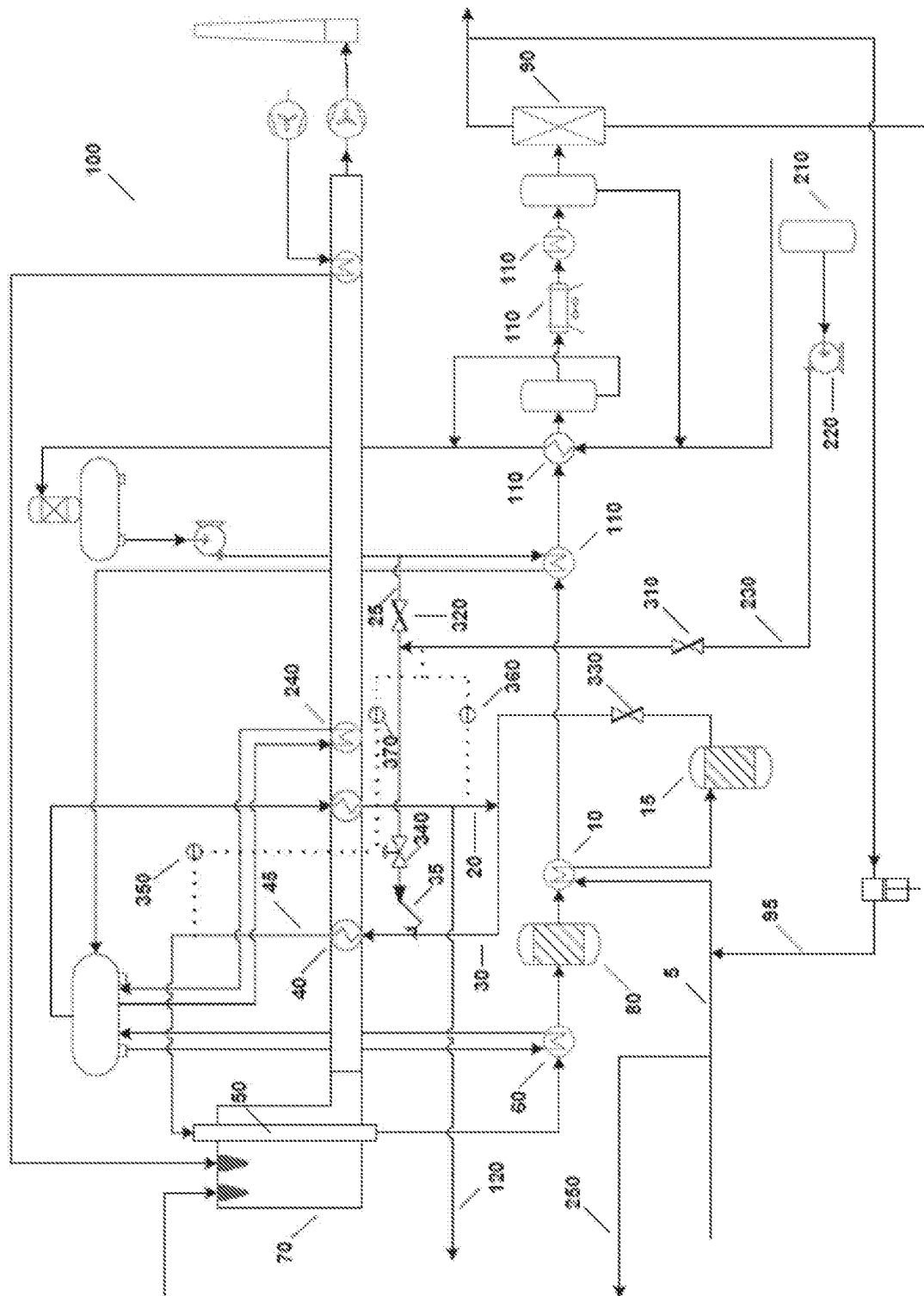


FIGURA 1