

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 184**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C10K 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2018** **PCT/EP2018/081409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019** **WO19110268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2018** **E 18803670 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3720812**

54 Título: **Planta y proceso para producir gas de síntesis**

30 Prioridad:

08.12.2017 DK PA201700700

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

30.10.2023

73 Titular/es:

TOPSOE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

MORTENSEN, PETER MØLGAARD

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 952 184 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

Planta y proceso para producir gas de síntesis

Campo de la invención

- 5 Las realizaciones de la invención, generalmente, se refieren a un proceso y una planta para el reformado de una corriente de alimentación de hidrocarburos que comprende un gas de hidrocarburo y vapor. En particular, la invención se refiere a un proceso y una planta de reformado destinados a producir una corriente reformada con una relación de H_2/CO relativamente baja.

Antecedentes

- 10 La producción de gas de síntesis catalítica mediante reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos se conoce desde hace décadas. La reacción de reformado con vapor endotérmica se lleva a cabo, típicamente, en un reformador con vapor (SMR, por sus siglas en inglés), también denominado reformador de metano con vapor. Un reformador con vapor tiene varios tubos llenados de catalizador colocados en un horno. Los tubos tienen, normalmente, de 10 a 14 metros de longitud y de 7 a 15 cm de diámetro interno. El calor para la reacción endotérmica se suministra mediante la combustión de combustibles en quemadores en el horno. La temperatura de salida del gas de síntesis del reformador con vapor depende de la aplicación del gas de síntesis, pero normalmente estará en el intervalo de 650 °C a 980 °C.

- 20 También se sabe que la formación de carbono en el catalizador usado en la producción de gas de síntesis catalítica mediante reformado con vapor es un reto, especialmente para la producción de gases de síntesis con una relación de H_2/CO relativamente baja. Por lo tanto, se requieren catalizadores resistentes a la formación de carbono para tales gases de síntesis. Tales catalizadores resistentes al carbono son, p. ej., catalizadores de metales nobles, catalizadores de níquel parcialmente pasivados y catalizadores de níquel promovidos. Además, el reformado a escala industrial de gas rico en CO_2 requiere, típicamente, una alimentación conjunta de agua para disminuir la intensidad del gas para la formación de carbono. Desde un punto de vista termodinámico, resulta ventajoso disponer de una alta concentración de CO_2 y una baja concentración de vapor en la corriente de alimentación para promover la producción de gas de síntesis con una relación de H_2/CO baja. Sin embargo, la operación en tales condiciones puede no ser factible debido a la posibilidad de formación de carbono en el catalizador.

- 25 La producción alternativa de un gas de síntesis con una relación de H_2/CO baja mediante reformado con vapor es un proceso de reformado pasivado con azufre (SPARG, por sus siglas en inglés) que se puede usar para la producción de gas de síntesis con una relación de H_2/CO relativamente baja. Este proceso requiere la desulfuración del gas de síntesis producido para producir un gas de síntesis libre de azufre.

- 30 Se pueden encontrar más detalles de diversos procesos para la producción de gas de síntesis con una relación de H_2/CO baja en "Industrial scale experience on steam reforming of CO_2 -rich gas", P.M. Mortensen & I. Dybkjær, Applied Catalysis A: General, 495 (2015), 141-151.

- 35 El documento US2013/345326 A1 describe un proceso para la producción de gas de síntesis que comprende una etapa de reformado con vapor, seguida de una etapa de desplazamiento de agua-gas inverso para reducir la relación de H_2/CO de la mezcla de gases.

Compendio de la invención

- 40 A continuación, se hace referencia a realizaciones de la invención. Sin embargo, se debe entender que la invención no se limita a realizaciones específicas descritas. Más bien, se contempla cualquier combinación de las siguientes características y elementos, ya sea relacionados con diferentes realizaciones o no, para implementar y poner en práctica la invención.

- 45 Un aspecto de la invención se refiere a una planta de gas de síntesis para la producción de un gas de síntesis. La planta de gas de síntesis comprende un sistema de reactor de reformado que comprende un primer lecho de catalizador. El primer lecho de catalizador comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, donde el material catalíticamente activo se dispone para la catalización del reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos para producir una primera corriente de gas de síntesis. El sistema de reactor de reformado comprende, además, una envuelta presionizada que aloja el primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la envuelta presionizada y al menos dos conductores conectados eléctricamente al material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de la envuelta presionizada. La fuente de alimentación eléctrica se dimensiona para calentar al menos una parte del primer lecho de catalizador hasta una temperatura de al menos 500 °C mediante el paso de una corriente eléctrica a través del material eléctricamente conductor. La envuelta presionizada tiene una presión de diseño de entre 1,5 y 20 MPa (15 y 200 bares). La planta de gas de síntesis comprende, además, un convertidor posterior corriente abajo del sistema de reactor de reformado, donde el convertidor posterior aloja un segundo catalizador activo para la catalización de las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso. El convertidor posterior se dispone para recibir al menos una parte de dicha

primera corriente de gas de síntesis y dar salida a una segunda corriente de gas de síntesis. Además, el sistema de reactor de reformado comprende medios para la adición de una corriente de gas rico en CO_2 calentada a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis corriente arriba del convertidor posterior y/o en el convertidor posterior.

- 5 La planta de la invención proporciona una planta compacta debido a la unidad de reactor de reformado calentada eléctricamente. Además, la combinación de una unidad de reactor de reformado calentada eléctricamente y un convertidor posterior corriente abajo hace posible producir una corriente de gas de síntesis rico en CO, es decir, la segunda corriente de gas de síntesis.

- 10 La segunda corriente de gas de síntesis es el gas de síntesis de producto y es un gas de síntesis rico en CO. La planta también comprende una salida del convertidor posterior. La salida de la primera corriente de gas de síntesis del sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente comprende hidrógeno, vapor, monóxido de carbono, dióxido de carbono y, posiblemente, pequeñas cantidades de otros gases, tales como metano; la segunda corriente de gas de síntesis, es decir, la corriente de gas de síntesis de producto de la planta de la invención, comprende hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor y metano.

- 15 Preferiblemente, el material eléctricamente conductor calentado eléctricamente es la única fuente de calor dentro del sistema de reactor de reformado, aparte de la temperatura de los gases.

- 20 Si una corriente de CO_2 con la misma composición y cantidad que la corriente de gas rico en CO_2 calentada se añadiera al sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente junto con el gas de alimentación que comprende hidrocarburos, esto daría como resultado un riesgo aumentado de formación de carbono en el catalizador en el sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente. Por tanto, mediante la adición de la corriente de gas rico en CO_2 calentada a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis y/o al convertidor posterior, esto evita el riesgo de formación de carbono en el catalizador en el sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente, mientras que, al mismo tiempo, permite la producción de un gas de síntesis rico en CO.

- 25 La corriente de gas rico en CO_2 calentada se añade a al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis o se mezcla con al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis dentro del convertidor posterior, después del reformado al menos parcial del gas de hidrocarburos en el gas de alimentación que comprende hidrocarburos en el sistema de reactor de reformado. La combinación de un sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente y un convertidor posterior, con la adición de la corriente de gas rico en CO_2 calentada entre el sistema de reactor de reformado y el convertidor posterior o directamente en el convertidor posterior, permite que la relación de H/C y las relaciones de O/C del gas dentro del convertidor posterior difieran de las relaciones de H/C y O/C del gas dentro del sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente. De este modo, se hace posible eludir las condiciones en las que es probable la formación de carbono en el catalizador dentro del sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente y, al mismo tiempo, proporcionar una corriente de gas de síntesis rico en CO.

- 35 Dentro de este contexto, la expresión "gas de síntesis rico en CO" está destinada a designar un gas de síntesis con una relación de H_2/CO baja, tal como un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 2,5, preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 2,0, más preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 1,8, más preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 1,6, más preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 1,4, aún más preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 1,2 y lo más preferiblemente un gas de síntesis con una relación de H_2/CO por debajo de 1.

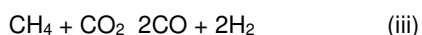
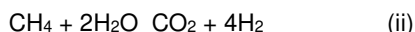
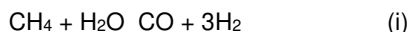
- 40 Dentro de este contexto, la expresión S/C es una abreviatura de la relación de vapor-carbono. La relación de vapor-carbono es la relación de los moles de vapor respecto a los moles de carbono en los hidrocarburos en un gas. Por tanto, S/C es el número total de moles de vapor dividido por el número total de moles de carbono de los hidrocarburos en el gas. La expresión O/C es una abreviatura de la relación atómica de oxígeno-carbono. La relación de oxígeno-carbono es la relación de los moles de oxígeno respecto a los moles de carbono en un gas. La expresión H/C es una abreviatura de la relación atómica de hidrógeno-carbono. La relación de hidrógeno a carbono es la relación de los moles de hidrógeno respecto a los moles de carbono en un gas. Se debe señalar que el término "C" en la relación de S/C es diferente, por tanto, del término "C" en las relaciones de H/C y O/C, dado que, en S/C, "C" es solo de hidrocarburos, mientras que, en O/C y H/C, "C" designa todo el carbono en el gas.

- 45 50 Preferiblemente, la corriente de gas rico en CO_2 calentada tiene una temperatura de entre aproximadamente 500 °C y 1.100 °C antes de la combinación con al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis y/o antes de entrar en el convertidor posterior. Preferiblemente, la temperatura de la corriente de gas rico en CO_2 calentada está por encima de 600 °C y más preferiblemente la temperatura de la corriente de gas rico en CO_2 calentada es de aproximadamente 700 °C o por encima, con el fin de evitar temperaturas demasiado bajas en el convertidor posterior y, en consecuencia, la coquización del segundo catalizador.

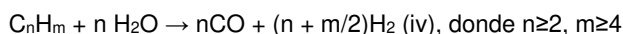
Dado que la corriente de gas rico en CO₂ se calienta antes de la introducción de la misma en la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis o el convertidor posterior, se puede eludir el riesgo de formación de carbono y se puede producir un gas de síntesis en condiciones más críticas que en el reformado típico de metano con vapor. Por ejemplo, la corriente de gas rico en CO₂ calentada se calienta hasta aproximadamente 800 °C antes de añadirse a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis o al convertidor posterior.

Dentro de este contexto, la expresión "una corriente de gas rico en CO₂" está destinada a designar un gas que comprende al menos el 50 % en moles en seco de CO₂, tal como al menos el 70 % en moles en seco de CO₂, tal como al menos el 90 % en moles en seco de CO₂.

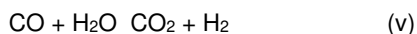
Además, el término "reformado" está destinado a designar una reacción de reformado según una o más de las siguientes reacciones:



En el caso de los hidrocarburos superiores, es decir, C_nH_m, donde n ≥ 2, m ≥ 4, la Ecuación (i) se generaliza de la siguiente manera:



Típicamente, el reformado va acompañado de la reacción de desplazamiento de agua-gas (v):



La expresión "reformado de metano con vapor" está destinada a abarcar las reacciones (i) y (ii), la reacción (iii) es la reacción de reformado de metano en seco y el término "metanización" está destinado a abarcar la reacción inversa de la reacción (i). Por tanto, la expresión "reacciones de metanización/reformado de metano con vapor" está destinada a designar las reacciones (i) y (ii) que avanzan hacia el equilibrio. La expresión "desplazamiento de agua-gas inverso" está destinada a designar la reacción inversa de la reacción (v). En la mayoría de los casos, todas estas reacciones están en o cerca del equilibrio en la salida del lecho de catalizador o la zona de catalizador del reactor en cuestión.

La expresión "gas de alimentación que comprende hidrocarburos" está destinada a designar un gas de alimentación que comprende un gas de hidrocarburos con uno o más hidrocarburos y, posiblemente, otros constituyentes, tales como CO₂ y/o vapor. Los ejemplos de "un gas de hidrocarburos" pueden ser gas natural, gas ciudad o una mezcla de metano e hidrocarburos superiores. Típicamente, el gas de alimentación que comprende hidrocarburos comprende una corriente de gas de hidrocarburos que tiene cantidades menores de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, argón o combinaciones de los mismos, además de vapor y, posiblemente, dióxido de carbono añadido al gas de hidrocarburos.

Típicamente, el gas de alimentación que comprende hidrocarburos habrá experimentado desulfuración para retirar el azufre del mismo y evitar, de este modo, la desactivación de los catalizadores en el proceso.

En una realización, el primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado que comprende una estructura macroscópica de material eléctricamente conductor. La estructura macroscópica soporta un recubrimiento cerámico y el recubrimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo. Preferiblemente, la estructura macroscópica y el recubrimiento cerámico se han sinterizado en un entorno oxidante con el fin de formar enlaces químicos entre el recubrimiento cerámico y la estructura macroscópica, donde el recubrimiento cerámico soporta partículas catalíticamente activas.

Cuando el material de catalizador dentro de la planta de gas de síntesis comprende una estructura macroscópica que comprende partículas catalíticamente activas, las partículas catalíticamente activas se calientan a partir del calentamiento de la estructura macroscópica tras el sometimiento de la estructura macroscópica al calentamiento por resistencia mediante la corriente eléctrica que fluye a través de la estructura macroscópica. Las partículas catalíticamente activas pueden ser, por tanto, cualquier fase activa adecuada y cualquier elemento adecuado.

El estrecho contacto entre las partículas catalíticamente activas y la estructura macroscópica permite un calentamiento eficaz de la fase catalíticamente activa a partir de la conducción de material sólido desde la estructura macroscópica calentada por resistencia. Una característica importante del proceso de calentamiento por resistencia es que, por tanto, el calor se genera dentro del propio objeto, en lugar de mediante una fuente de calor externa a través de la conducción de calor. Por tanto, el material de catalizador se puede calentar muy rápidamente hasta altas temperaturas.

En una realización, la estructura macroscópica se ha fabricado mediante extrusión y, opcionalmente, mediante una sinterización posterior. Este/estos proceso/s dan/n una estructura macroscópica conformada uniformemente, que, después de eso, se puede recubrir con el óxido cerámico e impregnarse con partículas catalíticamente activas. El recubrimiento cerámico se aplica sobre aquellas partes de la estructura macroscópica que están destinadas a estar

en contacto con el gas, al tiempo que se usa la unidad de reactor que aloja el material de catalizador. Por ejemplo, la sinterización puede tener lugar al vacío o en un entorno que comprenda H_2 .

Como se emplea en esta memoria, la expresión "estructura macroscópica" está destinada a designar un material de estructura macroscópica en cualquier forma adecuada que proporcione un área de superficie geométrica alta. El material de la estructura macroscópica puede ser poroso o la estructura macroscópica puede ser sólida. La palabra "macroscópica" en la expresión "estructura macroscópica" está destinada a especificar que la estructura es lo suficientemente grande como para ser visible a simple vista, sin dispositivos de aumento.

Los ejemplos no limitantes de estructura macroscópica son, p. ej., los monolitos. Dos tipos de estructura macroscópica resultan particularmente adecuados para el proceso de la invención: los elementos de canal recto y los elementos de canal transversal. Son concebibles diversas geometrías de estos elementos.

Las dimensiones de la estructura macroscópica están, típicamente, en el intervalo de cm o incluso metros. Típicamente, la longitud de una estructura macroscópica es del orden de cm, tal como 0,5 cm, 1 cm, 5 cm, 10 cm o incluso 50 cm o 100 cm. Ventajosamente, las dimensiones de la estructura macroscópica se hacen corresponder al menos parcialmente con las dimensiones internas de una unidad de reactor que aloja el material de catalizador. Se pueden conectar dos o más estructuras macroscópicas con el fin de proporcionar un monolito que tenga al menos una de las dimensiones externas en el intervalo de metros, tal como una longitud de 5 m. Las estructuras macroscópicas concebibles podrían ocupar un volumen unitario de reactor de 1 a 10 m^3 o incluso más grande.

La estructura macroscópica comprende un material eléctricamente conductor y está diseñada con el fin de permitir el paso de una corriente eléctrica a través de la estructura macroscópica. Por tanto, ventajosamente, la mayor parte de, o la totalidad de, el material de la estructura macroscópica es eléctricamente conductor. Se debe elegir un material con una conductividad adecuada de modo que una corriente eléctrica pueda atravesar la estructura macroscópica, al tiempo que se calienta la estructura macroscópica. El material de la estructura macroscópica es, por ejemplo, un material metálico. Además, ventajosamente, la estructura macroscópica es un material coherente o consistentemente interconectado con el fin de lograr la conductividad eléctrica en todo el material de catalizador.

En una realización, el primer lecho de catalizador comprende una matriz de estructuras macroscópicas. Cuando el catalizador estructurado comprende varias o una matriz de estructuras macroscópicas, las estructuras macroscópicas individuales dentro de la matriz se pueden colocar una al lado de la otra, una encima de la otra o en una combinación de las mismas. Se subraya que, cuando el catalizador estructurado comprende más de una estructura macroscópica, las dimensiones del catalizador estructurado son las dimensiones de las más de una estructura macroscópica. Por tanto, como ejemplo, si el catalizador estructurado global comprende dos estructuras macroscópicas, teniendo cada una la altura h , puestas una encima de la otra, la altura del catalizador estructurado es de $2h$. Como se emplea en esta memoria, la expresión "sistema de reactor de reformado que comprende un catalizador estructurado" no está destinada a limitarse a un sistema de reactor de reformado con una estructura macroscópica individual. Más bien, la expresión está destinada a abarcar tanto un catalizador estructurado con una estructura macroscópica, un recubrimiento cerámico y un material catalíticamente activo como una matriz de tales estructuras macroscópicas.

En una realización de la planta de gas de síntesis, la/s estructura/s macroscópica/s de dicho/s catalizador/es estructurado/s tiene/n una pluralidad de canales paralelos, una pluralidad de canales no paralelos y/o una pluralidad de canales laberínticos. Los canales tienen paredes que definen los canales. Se pueden usar varias formas y conformaciones diferentes de la estructura macroscópica, siempre que el área de superficie del catalizador estructurado expuesto al gas sea lo más grande posible. En una realización preferida, la estructura macroscópica tiene canales paralelos, dado que tales canales paralelos producen un catalizador estructurado con una caída de presión muy pequeña. En una realización preferida, los canales longitudinales paralelos están sesgados en la dirección longitudinal de la estructura macroscópica. De esta forma, las moléculas del gas que fluye a través de la estructura macroscópica tenderán principalmente a chocar con una pared dentro de los canales en lugar de simplemente fluir directamente a través de un canal sin entrar necesariamente en contacto con una pared. La dimensión de los canales debe ser adecuada con el fin de proporcionar una estructura macroscópica con una resistividad suficiente. Por ejemplo, los canales podrían ser cuadráticos (como se observa en la sección transversal perpendicular a los canales) y tener una longitud de lado de los cuadrados de entre 1 y 3 mm; sin embargo, son concebibles los canales que tienen una extensión máxima en la sección transversal de hasta aproximadamente 4 cm. Las paredes pueden, p. ej., tener un espesor de entre 0,2 y 2 mm, tal como de aproximadamente 0,5 mm, y el recubrimiento cerámico soportado por las paredes tiene un espesor de entre $10\text{ }\mu\text{m}$ y $500\text{ }\mu\text{m}$, tal como entre $50\text{ }\mu\text{m}$ y $200\text{ }\mu\text{m}$, tal como de $100\text{ }\mu\text{m}$. En otra realización, la estructura macroscópica del catalizador estructurado presenta canales transversales.

En una realización, la/s estructura/s macroscópica/s es/son estructura/s extruida/s y sinterizada/s. Preferiblemente, la estructura macroscópica extruida se extruye de manera coherente o cohesiva con el fin de proporcionarla con propiedades geométricas uniformes. Esto proporciona una distribución uniforme de la corriente y, de este modo, del calor en la misma. Cuando se extruye la estructura macroscópica, se puede reducir considerablemente la caída de presión desde la entrada hasta la salida del reactor, en comparación con cuando el material de catalizador está en forma de pellas. A lo largo de este texto, el término "coherente" está destinado a ser sinónimo de cohesivo y, por tanto, significa un material que está consistentemente interconectado o consistentemente acoplado.

Al disponer de una estructura macroscópica extruida coherente con propiedades geométricas uniformes, resulta posible obtener una distribución uniforme de la corriente en la estructura macroscópica. En combinación con la sinterización de la estructura macroscópica y el recubrimiento cerámico en un entorno oxidante con el fin de formar enlaces químicos entre el recubrimiento cerámico y la estructura macroscópica, resulta posible una conducción de calor especialmente alta entre la estructura macroscópica calentada eléctricamente y las partículas catalíticamente activas soportadas por el recubrimiento cerámico, lo que ofrece un contacto cercano y casi directo entre la fuente de calor y el sitio activo. De este modo, el material de catalizador es compacto en términos de procesamiento de gas por volumen de reactor y un reactor que aloja el material de catalizador puede ser compacto. Al mismo tiempo, esto ofrece una respuesta inmediata al calentamiento del proceso, lo que hace posible una rápida puesta en marcha. Cuando se extruye la estructura macroscópica, se puede reducir considerablemente la caída de presión desde la entrada hasta la salida del reactor, en comparación con cuando el material de catalizador está en forma de pellas.

En una realización, la resistividad del material eléctricamente conductor está entre $10^{-5} \Omega \cdot m$ y $10^{-7} \Omega \cdot m$. Un material con una resistividad dentro de este intervalo proporciona un calentamiento eficaz del catalizador estructurado cuando se energiza con una fuente de energía. El grafito tiene una resistividad de aproximadamente $10^{-5} \Omega \cdot m$ a $20^\circ C$, kanthal tiene una resistividad de aproximadamente $10^{-6} \Omega \cdot m$ a $20^\circ C$ y el acero inoxidable tiene una resistividad de aproximadamente $10^{-7} \Omega \cdot m$ a $20^\circ C$. Kanthal es la marca registrada de una familia de aleaciones de hierro-cromo-aluminio (FeCrAl). La estructura macroscópica puede estar hecha, por ejemplo, de una aleación de FeCrAl que tiene una resistividad de aprox. $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ a $20^\circ C$.

En una realización, se elige el material de la estructura macroscópica como material dispuesto para generar un flujo de calor de 500 a 50.000 W/m² mediante el calentamiento por resistencia del material. Preferiblemente, el calentamiento por resistencia del material proporciona un flujo de calor de entre 5 kW/m² y 12 kW/m², por ejemplo, entre 8 kW/m² y 10 kW/m². El flujo de calor se da como calor por área de superficie geométrica de la superficie expuesta al gas. En una realización, el área de superficie geométrica de la estructura macroscópica está entre 100 y 3.000 m²/m³, tal como entre 500 y 1.100 m²/m³. Se entiende que el flujo de calor se crea mediante la corriente que atraviesa el material eléctricamente conductor. La combinación de geometría y la elección del material, así como la corriente y la tensión de la corriente a través de la estructura macroscópica, determina el calor suministrado mediante la estructura macroscópica.

En una realización, en donde la conexión entre la/s estructura/s macroscópica/s y dichos al menos dos conductores es una conexión mecánica, una conexión de soldadura autógena, una conexión de soldadura fuerte o una combinación de las mismas. El catalizador estructurado puede comprender terminales física y eléctricamente conectados al catalizador estructurado con el fin de facilitar la conexión eléctrica entre la estructura macroscópica del catalizador estructurado y los al menos dos conductores. La expresión "conexión mecánica" está destinada a designar una conexión donde dos componentes se mantienen unidos mecánicamente, tal como mediante una conexión roscada o mediante sujeción, de modo que una corriente pueda avanzar entre los componentes.

En una realización, la envuelta presionizada comprende, además, una o más entradas cerca de o en combinación con al menos un adaptador con el fin de permitir que fluya un gas refrigerante sobre, alrededor, cerca de o dentro de al menos un conductor dentro de dicha envuelta presionizada. Si no se usa el gas refrigerante, los conductores se pueden calentar mediante el gas de alimentación al sistema de reactor de reformado, el calentamiento por resistencia del conductor debido a la corriente aplicada y/o la conducción de calor desde el catalizador estructurado. El gas refrigerante podría ser, p. ej., hidrógeno, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono o mezclas de los mismos. La temperatura del gas refrigerante en la entrada en la envuelta presionizada puede ser, p. ej., de aproximadamente $100^\circ C$, o $200^\circ C$ o $250^\circ C$. En una realización, el/los conductor/es es/son hueco/s de modo que el gas refrigerante pueda fluir a través del/de los conductor/es y enfriarlo/s desde dentro. Al mantener baja la temperatura del adaptador, p. ej., a aproximadamente $100-200^\circ C$, resulta más fácil disponer de una configuración hermética. En una realización, una parte del gas de alimentación, tal como dióxido de carbono y/o vapor, se alimenta a la envuelta presionizada como gas refrigerante. En otra realización, una parte del gas de alimentación o un gas con la misma composición que el gas de alimentación se usa como gas refrigerante. Se observa que el gas de alimentación podría tener una temperatura de entrada alta y, por lo tanto, tener un efecto de calentamiento en al menos una parte del conductor, pero, en este caso, el gas de alimentación seguiría forzando un flujo de gas alejándose de los adaptadores y, por lo tanto, garantizaría que un gas más caliente, tal como el gas de producto, no entrara en contacto con el adaptador.

En una realización, el material eléctricamente conductor comprende una resistencia embebida en el material catalíticamente activo del primer lecho de catalizador. Esta resistencia embebida puede estar en cualquier forma adecuada de placas, espirales, varillas o similares, donde las pellas de catalizador con el material catalíticamente activo se posicionan para rodear, o de otra manera estar en estrecho contacto con, la resistencia embebida. De nuevo, la planta de hidrógeno de la invención puede incluir cualquier número adecuado de fuentes de alimentación y cualquier número adecuado de conductores que conecten la/s fuente/s de alimentación y el material eléctricamente conductor, es decir, la resistencia embebida. El material de catalizador puede ser pellas, extruidos o granulados de catalizador que comprendan un material de soporte y un material catalíticamente activo. El material de catalizador puede comprender una combinación adecuada de soporte de catalizador y material catalíticamente activo o fase catalíticamente activa para facilitar la reacción endotérmica.

En una realización, la resistencia embebida admite un recubrimiento cerámico, en donde dicho recubrimiento cerámico soporta dicho material catalíticamente activo. Por tanto, la resistencia embebida, de manera similar al soporte macroscópico, se puede recubrir con un recubrimiento cerámico para soportar directamente una fase catalíticamente activa, al tiempo que sigue estando embebida en el material de catalizador. En esta realización, el material de catalizador rodea la resistencia embebida y el primer lecho de catalizador comprende pellas, extruidos o granulados de catalizador con material catalíticamente activo.

En una realización, el sistema de reactor de reformado comprende, además, un lecho de un tercer material de catalizador corriente arriba de dicho primer lecho de catalizador dentro de dicha envuelta presionizada. En este caso, la expresión "corriente arriba" se observa a partir de la dirección de flujo del gas de alimentación. Por tanto, la expresión "corriente arriba", en el presente caso, está destinada a designar que el gas de alimentación se dirige a través del lecho del segundo material de catalizador antes de alcanzar el primer lecho de catalizador. Esto proporciona una situación donde el segundo material de catalizador se puede disponer para el reformado previo del gas de alimentación (según la reacción (iv) anterior), de modo que el sistema de reactor de reformado proporcione un reformado previo y reformado con vapor dentro de una envuelta presionizada. Esto también puede proporcionar una situación donde los hidrocarburos en el gas de alimentación se hagan reaccionar con vapor y/o CO₂ sobre el segundo material de catalizador (tal como según las reacciones (i)-(v) anteriores) y que el gas de proceso del primer lecho de catalizador tenga un menor contenido de hidrocarburos que el gas de alimentación del segundo material de catalizador. No es necesario proporcionar un calentamiento específico al lecho del segundo material de catalizador; sin embargo, el lecho del segundo material de catalizador se puede calentar indirectamente si está muy cerca del catalizador estructurado. Como alternativa, se puede calentar el segundo material de catalizador. Se observa que el segundo lecho del segundo material de catalizador y el primer lecho de catalizador están ambos alojados dentro de la envuelta presionizada.

En una realización, la planta de gas de síntesis comprende, además, un sistema de separación de gases corriente abajo del convertidor posterior, cuando el sistema de separación de gases comprende una o más de las siguientes unidades: una separación ultrarrápida, una unidad de lavado de CO₂, una unidad de adsorción por oscilación de temperatura, una unidad de adsorción por oscilación de presión, una membrana, una unidad de separación criogénica o combinaciones de las mismas. Por tanto, el gas de síntesis de producto se somete a un procesamiento adicional corriente abajo del sistema de reactor de reformado. Una caja fría se define como un proceso criogénico para la separación de una mezcla de H₂, CO y otros gases en una corriente algo pura de CO, una corriente algo pura de H₂ y una corriente de equilibrio de lo que queda de la corriente de alimentación. Típicamente, el CO₂ al menos se separará del gas de síntesis y este se puede conducir, ventajosamente, de vuelta al convertidor posterior, minimizando, de este modo, el consumo de CO₂ global de la planta.

Por separación ultrarrápida se entiende una unidad de separación de fases, donde una corriente se divide en una fase líquida y gaseosa cerca o en el equilibrio de fase termodinámico a una temperatura determinada.

Por lavado de CO₂ se entiende una unidad que utiliza un proceso, tal como la absorción química, para la retirada de CO₂ del gas de proceso. En la absorción química, el gas que contiene CO₂ se hace pasar por un disolvente que se hace reaccionar con el CO₂ y, de esta manera, lo une. La mayoría de los disolventes químicos son aminas, clasificadas en aminas primarias, como monoetanolamina (MEA) y diglicolamina (DGA), aminas secundarias, como dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA), o aminas terciarias, como trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA), pero también se puede usar amoníaco y carbonatos alcalinos líquidos, como K₂CO₃ y NaCO₃.

Por adsorción por oscilación se entiende una unidad para la adsorción de compuestos seleccionados. En este tipo de equipos, se establece un equilibrio dinámico entre la adsorción y la desorción de moléculas de gas sobre un material de adsorción. La adsorción de las moléculas de gas puede ser causada por efectos estéricos, cinéticos o de equilibrio. El mecanismo exacto estará determinado por el adsorbente usado y la saturación de equilibrio dependerá de la temperatura y la presión. Típicamente, el material adsorbente se trata en el gas mezclado hasta casi la saturación de los compuestos más pesados y, posteriormente, necesitará regeneración. La regeneración se puede hacer mediante el cambio de la presión o la temperatura. En la práctica, esto significa que se usa un proceso de al menos dos reactores, saturando el adsorbente a alta presión o baja temperatura inicialmente en un reactor y, a continuación, cambiando el reactor, desorbiendo ahora las moléculas adsorbidas del mismo reactor mediante la disminución de la presión o el aumento de la temperatura. Cuando la unidad opera con presiones cambiantes, esta se denomina unidad de adsorción por oscilación de presión, y cuando la unidad opera con cambios de temperatura, se denomina unidad de adsorción por oscilación de temperatura. La adsorción por oscilación de presión puede generar una pureza de hidrógeno del 99,9 % o por encima.

Por membrana se entiende la separación sobre una barrera al menos parcialmente sólida, tal como un polímero, donde el transporte de especies de gas individuales tiene lugar a diferentes velocidades definidas por su permeabilidad. Esto permite una concentración ascendente, o dilución, de un componente en el retenido de la membrana.

Por separación criogénica se entiende un proceso que utiliza el cambio de fase de diferentes especies en el gas para separar componentes individuales de una mezcla de gases mediante el control de la temperatura.

En una realización, la planta de gas de síntesis comprende, además, una primera unidad de calentamiento para el calentamiento del gas de alimentación corriente arriba del sistema de reactor de reformado. Por tanto, la primera unidad de calentamiento se dispone para calentar la corriente de alimentación antes de introducir el gas de alimentación en el sistema de reactor de reformado. La primera unidad de calentamiento es, p. ej., un calentador a fuego directo, una unidad de intercambio de calor o una unidad de calentamiento previo eléctrica. Una unidad de intercambio de calor puede ser cualquier intercambiador de calor adecuado, tal como un intercambiador de calor de sólido-fluido o un intercambiador de calor de fluido-fluido, en donde el gas de alimentación que comprende hidrocarburos se calienta mediante intercambio de calor corriente arriba del sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente. Los ejemplos conocidos de tales unidades de intercambio de calor son los intercambiadores de calor de envueltas y tubos o los intercambiadores de calor de placas.

En una realización, la planta de gas de síntesis comprende, además, una segunda unidad de calentamiento dispuesta para calentar una corriente de gas rico en CO_2 hasta dar la corriente de gas rico en CO_2 calentada mediante intercambio de calor dentro de la segunda unidad de calentamiento. En esta realización, la planta comprende una unidad de calentamiento separada para el calentamiento de la corriente de gas rica en CO_2 mediante intercambio de calor. Como alternativa, la primera y la segunda unidades de calentamiento son una unidad de calentamiento individual. Por ello, la primera unidad de calentamiento usada para el calentamiento previo del gas de alimentación que comprende hidrocarburos también se usa para el calentamiento de la corriente de gas rico en CO_2 ; de este modo, no se necesita ninguna unidad adicional para el calentamiento de la corriente de gas rico en CO_2 .

En una realización, la planta de gas de síntesis comprende, además, una unidad de intercambio de calor que permite el calentamiento de una corriente de gas rico en CO_2 hasta dar una corriente de gas rico en CO_2 calentada mediante intercambio de calor con al menos una parte del segundo gas de síntesis que sale de la reacción inversa de agua-gas y/o mediante intercambio de calor con el vapor sobrecalentado corriente arriba del convertidor posterior. El vapor sobrecalentado, típicamente, estará presente como una corriente de gas de salida de una unidad de recuperación de calor residual corriente abajo del convertidor posterior. Típicamente, se requerirá el calentamiento adicional de la corriente de gas rico en CO_2 calentada.

El calentamiento previo de la corriente de gas rico en CO_2 hasta dar una corriente de gas rico en CO_2 calentada puede tener lugar como una combinación de las realizaciones indicadas anteriormente. Resulta particularmente ventajoso que la última de las unidades de tal combinación sea una unidad de calentamiento calentada eléctricamente, dado que esto permite el calentamiento previo del CO_2 hasta una temperatura de aproximadamente 600°C o por encima, preferiblemente hasta una temperatura de aproximadamente 800°C o por encima y lo más preferiblemente hasta una temperatura de aproximadamente 1.000°C o por encima.

En una realización, el convertidor posterior es un convertidor posterior adiabático.

En una realización, la planta de gas de síntesis comprende, además, una unidad de purificación de gas y/o una unidad de reformado previo corriente arriba del sistema de reactor de reformado. La unidad de purificación de gas es, p. ej., una unidad de desulfuración que lleva a cabo una etapa de desulfuración. La unidad de reformado previo es, p. ej., un reformado previo adiabático. La unidad de reformado previo se dispone para llevar a cabo el reformado previo según la reacción (iv) anterior, p. ej., en un intervalo de temperatura de aprox. $350\text{--}550^\circ\text{C}$, para convertir los hidrocarburos superiores como etapa inicial en el proceso que normalmente tiene lugar corriente abajo de la etapa de desulfuración. Esto elimina el riesgo de formación de carbono a partir de hidrocarburos superiores en el catalizador en las unidades corriente abajo.

En una realización, el sistema de reactor de reformado de la planta de gas de síntesis comprende, además, un sistema de control dispuesto para controlar la fuente de alimentación eléctrica para garantizar que la temperatura del gas que sale de la envuelta presionizada del sistema de reactor de reformado se encuentre en un intervalo predeterminado, y/o para garantizar que la conversión de hidrocarburos en el gas de alimentación se encuentre en un intervalo predeterminado, y/o para garantizar que la concentración molar en seco de metano se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para garantizar que la aproximación al equilibrio de la reacción de reformado con vapor se encuentre en un intervalo predeterminado.

En una realización, el material catalíticamente activo del primer lecho de catalizador y/o el segundo catalizador es un catalizador de reformado con vapor. Los ejemplos de catalizadores de reformado con vapor son $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ru/MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Rh/MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ir/MgAl}_2\text{O}_4$, Mo_2C , W_2C , CeO_2 , un metal noble en un soporte de Al_2O_3 , pero también son concebibles otros catalizadores adecuados para el reformado.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la producción de gas de síntesis. El proceso comprende las etapas de:

a) en un sistema de reactor de reformado, que comprende un primer lecho activo de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo dispuesto para la catalización del reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos para producir una primera corriente de gas de síntesis, donde el sistema del reactor de reformado comprende, además, una envuelta presionizada que aloja el primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la envuelta presionizada y al

menos dos conductores conectados eléctricamente al material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de la envuelta presionizada, en donde la envuelta presionizada tiene una presión de diseño de entre 1,5 y 20 MPa (15 y 200 bares), recibir un gas de alimentación que comprende hidrocarburos, hacer pasar una corriente eléctrica a través del material eléctricamente conductor, calentando, de este modo, al menos una parte del primer lecho de catalizador hasta una temperatura de al menos 500 °C, dejar que el gas de alimentación reaccione sobre el primer lecho de catalizador y dar salida a una primera corriente de gas de síntesis;

b) en un convertidor posterior corriente abajo del sistema de reactor de reformado, alojando el convertidor posterior un segundo catalizador activo para la catalización de las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso, recibir al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis, llevar a cabo las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso y dar salida a una segunda corriente de gas de síntesis; y

c) añadir una corriente de gas rico en CO₂ calentada a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis corriente arriba del convertidor posterior y/o en el convertidor posterior.

El sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente es específicamente ventajoso por que la combinación con el convertidor posterior proporciona un efecto de sinergia. Esto se debe al hecho de que el sistema de reactor de reformado calentado eléctricamente permite una alta temperatura de la primera corriente de gas de síntesis que puede estar en el intervalo de 800-1.200 °C, preferiblemente entre 950 y 1.100 °C. Esta alta temperatura permite una alta temperatura de la entrada de gas mixto al convertidor posterior y, en consecuencia, también dentro del convertidor posterior. Al disponer de una temperatura alta en el convertidor posterior, se puede lograr un alto rendimiento de CO porque la reacción endotérmica de desplazamiento de agua-gas inverso se desplaza hacia el CO.

Las ventajas del proceso y las realizaciones del mismo corresponden a aquellas descritas con relación a la planta de gas de síntesis de la invención. Por lo tanto, estas no se describirán con más detalle en esta memoria.

Breve descripción de los dibujos

Se explican las realizaciones de la presente invención, a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos adjuntos. Se debe señalar que los dibujos adjuntos ilustran solo ejemplos de realizaciones de la presente invención y, por lo tanto, no se han de considerar limitantes de su alcance, pues la invención puede admitir otras realizaciones igualmente eficaces.

Las Figuras 1 y 2 son dibujos esquemáticos de sistemas para la producción de un gas de síntesis según la invención.

Descripción detallada

La siguiente es una descripción detallada de las realizaciones de la invención representadas en los dibujos adjuntos. Las realizaciones son ejemplos y se presentan con tanto detalle como para comunicar claramente la invención. Sin embargo, la cantidad de detalles ofrecidos no pretende limitar las variaciones anticipadas de las realizaciones; sino que, por el contrario, la intención ha de abarcar todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que se encuentren dentro del espíritu y alcance de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

La Figura 1 es un dibujo esquemático de una planta de gas de síntesis 100 para la producción de un gas de síntesis según la invención. La planta 100 de gas de síntesis comprende un sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente y un convertidor posterior 30. El convertidor posterior 30 puede, p. ej., ser un convertidor posterior adiabático. La planta 100 de gas de síntesis también comprende una primera unidad de calentamiento 10 opcional corriente arriba del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente.

Las corrientes de alimentación a la planta 100 de gas de síntesis comprenden un gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1, que se calienta, opcionalmente, en la primera unidad de calentamiento 10 opcional hasta dar un gas de alimentación calentado previamente que comprende hidrocarburos 2. En caso de que la planta 100 de gas de síntesis no comprenda la primera unidad de calentamiento 10, el gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1 se alimenta directamente al sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente. El gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1 es, p. ej., una corriente de gas natural con vapor añadido con el fin de facilitar el reformado de metano con vapor.

El sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente comprende medios para el calentamiento eléctrico del catalizador alojado dentro del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente, tal como mediante calentamiento por resistencia. El sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente comprende, además, una o más entradas para permitir que el gas de alimentación calentado previamente que comprende hidrocarburos 2 y vapor 3 entre en contacto con el primer catalizador alojado dentro del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente y una salida para dar salida a una primera corriente de gas de síntesis 4 que comprende gas al menos parcialmente reformado del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente. La primera corriente de gas de síntesis 4 que sale del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente tiene típicamente una temperatura de entre aproximadamente 650 °C y aproximadamente 1.050 °C, tal como de aproximadamente 950 °C.

Las primeras corrientes de gas de síntesis 4 se conducen a un convertidor posterior 30 que comprende un segundo catalizador activo para la catalización de las reacciones de metanización/reformado de metano con vapor y de desplazamiento de agua-gas inverso. El convertidor posterior 30 puede ser un reactor adiabático o una unidad calentada eléctricamente. El convertidor posterior 30 comprende una salida para dejar salir una segunda corriente de gas de síntesis 5. Una corriente de gas rico en CO₂ calentada 7 también se conduce al convertidor posterior 30. La corriente de gas rico en CO₂ calentada 7 se puede combinar con la primera corriente de gas de síntesis 4 antes de entrar en el convertidor posterior 30 o la corriente de gas rico en CO₂ calentada 7 y la primera corriente de gas de síntesis 4 se introducen por separado en el convertidor posterior 30.

Dentro del convertidor posterior 30, la primera corriente de gas de síntesis 4 se hace reaccionar hacia el equilibrio mediante las reacciones de metanización/reformado de metano con vapor y desplazamiento de agua-gas inverso. La segunda corriente de gas de síntesis 5 está cerca del equilibrio con respecto a las reacciones de metanización/reformado de metano con vapor y la reacción de desplazamiento de agua-gas inverso en la salida del convertidor posterior 30. La reacción de reformado de metano con vapor es endotérmica, la reacción de desplazamiento de agua-gas inverso es levemente endotérmica y la reacción de metanización es exotérmica.

Por lo tanto, en caso de que el convertidor posterior 30 sea una unidad adiabática, la temperatura de la segunda corriente de gas de síntesis 5 que sale del convertidor posterior 30 puede ser inferior a la temperatura de la primera corriente de gas de síntesis 4 o puede tener la misma temperatura que la primera corriente de gas de síntesis 4. La segunda corriente de gas de síntesis 5 que sale del convertidor posterior 30 se puede procesar corriente abajo del tercer reactor o la segunda corriente de gas de síntesis puede ser la corriente de gas de síntesis de producto de la planta 100 de gas de síntesis.

La planta 100 de gas de síntesis comprende, además, una segunda unidad de calentamiento 40 para el precalentamiento de una corriente de gas rico en CO₂ 6 hasta dar una corriente de gas rico en CO₂ calentada 7. La segunda unidad de calentamiento 40 también puede comprimir la corriente de gas rico en CO₂ 6, de modo que la corriente de gas rico en CO₂ resultante 7 sea una corriente de gas rico en CO₂ comprimida 7.

Opcionalmente, solo una parte de la primera corriente de gas de síntesis 4 se conduce desde el sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente al convertidor posterior 30. En este caso, la parte de la primera corriente de gas de síntesis 4 que elude el convertidor posterior 30 se puede combinar con la segunda corriente de gas de síntesis 5 corriente abajo del convertidor posterior 30.

La Figura 2 es un dibujo esquemático de una planta 101 de gas de síntesis para la producción de gas de síntesis según la invención. La planta 101 de gas de síntesis comprende las unidades/los componentes de la planta 100 de gas de síntesis que se muestra en la Figura 1, así como unidades adicionales. Las unidades similares se indican con números de referencia similares y no se describirán con detalle en la presente memoria. La planta 101 de gas de síntesis también comprende la primera y la segunda unidades de calentamiento 10, 40 de la planta 100 de gas de síntesis, así como una tercera y cuarta unidades de calentamiento 10' y 10'', respectivamente.

Dentro de la planta 101 de gas de síntesis, la tercera unidad de calentamiento 10' se dispone para calentar previamente un gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1 hasta dar un gas de alimentación calentado previamente 1a y una unidad de desulfuración 8 dispuesta para desulfurizar el gas de alimentación calentado previamente 1a hasta dar un gas de alimentación desulfurado (y calentado previamente) 1b. El gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1 es, p. ej., una corriente de gas natural, tal como gas natural, gas ciudad o una mezcla de metano e hidrocarburos superiores, con vapor añadido para facilitar el reformado de metano con vapor. Típicamente, el gas de alimentación que comprende hidrocarburos 1 es un gas de alimentación que comprende hidrocarburos y que comprende cantidades menores de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, argón o combinaciones de los mismos, además de los gases de hidrocarburo en el mismo y además del vapor añadido para facilitar el reformado de metano con vapor.

El gas de alimentación desulfurado 1b se calienta en la cuarta unidad de calentamiento 10'' para proporcionar el gas de alimentación desulfurado y calentado 1c que se alimenta a una unidad de reformado previo 9 dispuesta para reformar previamente el gas de alimentación desulfurado y calentado 1c junto con el vapor calentado 11' hasta dar un gas de alimentación reformado previamente 1d. El gas de alimentación reformado previamente 1d se alimenta a una unidad de calentamiento 10 adicional, también designada como "una primera unidad de calentamiento 10", para el calentamiento del gas de alimentación reformado previamente 1d hasta dar un gas de alimentación calentado previamente y reformado previamente 2. El gas de alimentación calentado previamente y reformado previamente 2 se alimenta a un sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente, opcionalmente junto con vapor 3 adicional. Dentro del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente, el gas de alimentación calentado previamente y reformado previamente 2 y el vapor 3 se someten a reformado de metano con vapor, produciendo, de este modo, una primera corriente de gas de síntesis 4 que se conduce a un convertidor posterior 30, en forma de un convertidor posterior adiabático. La salida de la segunda corriente de gas de síntesis 5 del convertidor posterior 30 tiene típicamente una temperatura de aproximadamente 600-900 °C y se conduce a una sección de recuperación 50 de calor residual en donde la segunda corriente de gas de síntesis 5 calienta el vapor hasta dar un vapor calentado 11 y el segundo gas de síntesis enfriado sale de la unidad de recuperación 50 de calor residual en forma de una segunda corriente de gas de síntesis 12 enfriada. El vapor calentado 11 se puede calentar adicionalmente en la primera

unidad de calentamiento 10 para formar una corriente de vapor sobrecalentado. La corriente de vapor sobrecalentado se divide en una primera corriente 11' de vapor sobrecalentado que se conduce a la unidad de reformado previo 9 y una segunda corriente 11" de vapor sobrecalentado que es un subproducto de la salida del proceso de la planta 101 de gas de síntesis.

- 5 Una unidad de condensación 60 se dispone para recibir la segunda corriente de gas de síntesis 12 enfriada y condensar el vapor dentro de la segunda corriente de gas de síntesis hasta dar una corriente de condensado 14. La segunda corriente de gas de síntesis secada restante 13 se alimenta posteriormente a una unidad de separación de CO₂ 70 en forma de una unidad con una membrana, una unidad de lavado de CO₂ o un separador de extracción de CO₂. La unidad de separación de CO₂ 70 emite una corriente rica en CO₂ 16 y un gas de síntesis de producto empobrecido en CO₂ 15. La corriente rica en CO₂ 16 se puede alimentar a la segunda unidad de calentamiento 40 para la compresión y el calentamiento previo de CO₂. La segunda unidad de calentamiento 40 típicamente recibe una corriente adicional 6 de una corriente de gas rico en CO₂ con el fin de proporcionar una corriente de gas rico en CO₂ calentada 7 suficiente al convertidor posterior 30.

Ejemplo:

- 15 Un cálculo de ejemplo del proceso se proporciona en la Tabla 1, a continuación. Un gas de alimentación que comprende hidrocarburos que comprende un gas de hidrocarburos, CO₂ y vapor y que tiene una relación de S/C de 1,0 que se conduce al sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente de la invención como se muestra en la Fig. 1. El gas de alimentación que comprende hidrocarburos se calienta en la primera unidad de calentamiento 10 hasta 450 °C antes de dejarlo entrar en el sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente. Dentro del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente, el gas se reforma y sale del sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente como la primera corriente de gas de síntesis 4 que tiene una temperatura de 1.000 °C.

- 25 Un gas de CO₂ se calienta previamente hasta 260 °C y se conduce a la primera unidad de calentamiento 10 en forma de una unidad de calentamiento de CO₂ 10, donde se calienta previamente adicionalmente hasta 1.000 °C. El gas de CO₂ calentado previamente hasta 1.000 °C y la primera corriente de gas de síntesis 4 a una temperatura de 1.000 °C se conducen al convertidor posterior 30 a una temperatura de 1.000 °C. El gas de CO₂ y la primera corriente de gas de síntesis 4 se pueden combinar en un gas individual, que tiene una temperatura de 1.000 °C, antes de conducirse al convertidor posterior 30.

- 30 Dentro del convertidor posterior 30, el gas de CO₂ y la primera corriente de gas de síntesis 4 están equilibrados, es decir, experimentan reacciones de desplazamiento de agua-gas inverso, metanización y reformado. La temperatura de salida de la corriente de gas que sale del convertidor posterior 30 es de 853 °C.

Tabla 1

	Sistema de reactor de reformado 20 calentado eléctricamente	Unidad de calentamiento de CO ₂ 10 eléctrica	Convertidor posterior 30
T de entrada [°C]	450	260	1.000
T de salida [°C]	1.000	1.000	853
Presión manométrica [MPa (bar)]	2,7 (27)	2,7 (27)	2,6 (26)
S/C	1	-	-
Adición de alimentación de CH ₄ [Nm ³ /h]	11.741	-	-
Adición de alimentación de H ₂ O [Nm ³ /h]	11.973	-	-
Adición de alimentación de CO ₂ [Nm ³ /h]	0	19.660	-
Salida de H ₂ [% molar en seco]	63,5	-	28,7
Salida de CO [% molar en seco]	19,8	-	29,0

- 35 Por tanto, cuando se usan la planta de gas de síntesis y el proceso de la invención, resulta posible proporcionar una corriente de gas de síntesis que tenga una cantidad relativamente alta de CO. En el ejemplo de la Tabla 1, la relación de H₂/CO es de 1,0, mientras que la H₂O/CH₄ normalizada es de aprox. 1,0, lo que corresponde a unas relaciones de H/C y O/C de 2,3 y 1,9, respectivamente. Esto resultaría más difícil en un reactor de reformado de metano con vapor en el que no se encontrarán problemas de formación de carbono en el catalizador y/o que no llevara a tamaños de reactores muy grandes. Esto se ilustra mediante el ejemplo de la Tabla 2, donde la producción de un gas de síntesis de una relación de H₂/CO de 1,0 se produce en un SMR individual a partir de la cantidad de metano que aparece en el ejemplo de la Tabla 1. A modo de comparación, en un SMR sin convertidor posterior, designado en este caso como "un SMR independiente", se añade mucho más CO₂ y H₂O a los procesos, lo que significa un mayor tamaño del reactor de reformado de metano con vapor. Véase la Tabla 2.

Tabla 2

	SMR independiente
T de entrada [°C]	450
T de salida [°C]	950
Presión manométrica [MPa (bar)]	2,7 (27)
S/C	2,3
Adición de alimentación de CH ₄ [Nm ³ /h]	11.741
Adición de alimentación de H ₂ O [Nm ³ /h]	27.004
Adición de alimentación de CO ₂ [Nm ³ /h]	29.572
Salida de H ₂ [% molar en seco]	25,1
Salida de CO [% molar en seco]	25,1

REIVINDICACIONES

1. Una planta de gas de síntesis para la producción de un gas de síntesis, comprendiendo dicha planta de gas de síntesis:

- 5 - un sistema de reactor de reformado que comprende un primer lecho de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, estando dicho material catalíticamente activo dispuesto para la catalización del reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos para producir una primera corriente de gas de síntesis, comprendiendo, además, dicho sistema de reactor de reformado una envuelta presionizada que aloja dicho primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre dicho primer lecho de catalizador y dicha envuelta presionizada y al menos dos conductores conectados eléctricamente a dicho material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de dicha envuelta presionizada, en donde dicha fuente de alimentación eléctrica se dimensiona para calentar al menos una parte de dicho primer lecho de catalizador hasta una temperatura de al menos 500 °C mediante el paso de una corriente eléctrica a través de dicho material eléctricamente conductor, en donde dicha envuelta presionizada tiene una presión de diseño de entre 1,5 y 20 MPa (15 y 200 bares),
- 10 - un convertidor posterior corriente abajo de dicho sistema de reactor de reformado, alojando dicho convertidor posterior un segundo catalizador activo para la catalización de las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso, estando dispuesto dicho convertidor posterior para recibir al menos una parte de dicha primera corriente de gas de síntesis y dar salida a una segunda corriente de gas de síntesis; y
- 20 - medios para la adición de una corriente de gas rico en CO₂ calentada a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis corriente arriba de dicho convertidor posterior y/o en dicho convertidor posterior.

2. La planta de gas de síntesis según la reivindicación 1, en donde dicho primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado que comprende una estructura macroscópica de material eléctricamente conductor, soportando dicha estructura macroscópica un recubrimiento cerámico, en donde dicho recubrimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo.

3. La planta de gas de síntesis según la reivindicación 2, en donde el primer lecho de catalizador comprende una matriz de estructuras macroscópicas.

4. La planta de gas de síntesis según la reivindicación 2 o 3, en donde dicha/s estructura/s macroscópica/s tiene/n una pluralidad de canales paralelos, una pluralidad de canales no paralelos y/o una pluralidad de canales laberínticos.

5. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde dicha/s estructura/s macroscópica/s es/son estructura/s extruida/s y sinterizada/s.

6. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resistividad del material eléctricamente conductor está entre $10^{-5} \Omega \cdot m$ y $10^{-7} \Omega \cdot m$.

7. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en donde se elige el material de la estructura macroscópica como material dispuesto para generar un flujo de calor de 500 a 50.000 W/m² mediante el calentamiento por resistencia del material.

8. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde la conexión entre la/s estructura/s macroscópica/s y dichos al menos dos conductores es una conexión mecánica, una conexión de soldadura autógena, una conexión de soldadura fuerte o una combinación de las mismas.

9. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicha envuelta presionizada comprende, además, una o más entradas cerca de o en combinación con al menos un adaptador con el fin de permitir que fluya un gas refrigerante sobre, alrededor, cerca de o dentro de al menos un conductor dentro de dicha envuelta presionizada.

10. La planta de gas de síntesis según la reivindicación 1, en donde el material eléctricamente conductor comprende una resistencia embebida en el material catalíticamente activo del primer lecho de catalizador.

11. La planta de gas de síntesis según la reivindicación 10, en donde dicha resistencia embebida soporta un recubrimiento cerámico, en donde dicho recubrimiento cerámico soporta dicho material catalíticamente activo.

12. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el sistema de reactor de reformado comprende, además, un lecho de un tercer material de catalizador corriente arriba de dicho primer lecho de catalizador dentro de dicha envuelta presionizada.

13. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, además, un sistema de separación de gas corriente abajo del convertidor posterior, comprendiendo dicho sistema de separación de gas una o más de las siguientes unidades: una separación ultrarrápida, una unidad de lavado de CO₂, una unidad de adsorción por oscilación de temperatura, una unidad de adsorción por oscilación de presión, una membrana y/o una unidad de separación criogénica.
14. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende, además, una primera unidad de calentamiento para el calentamiento del gas de alimentación corriente arriba de dicho sistema de reactor de reformado.
15. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde dicha primera unidad de calentamiento es un calentador a fuego directo, una unidad de intercambio de calor o una unidad de calentamiento previo eléctrica.
16. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende, además, una segunda unidad de calentamiento dispuesta para calentar una corriente de gas rico en CO₂ hasta dar dicha corriente de gas rico en CO₂ calentada mediante intercambio de calor dentro de la segunda unidad de calentamiento.
17. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende, además, medios para el calentamiento de una corriente de gas rico en CO₂ hasta dar dicha corriente de gas rico en CO₂ calentada mediante intercambio de calor con al menos una parte del segundo gas de síntesis que sale del convertidor posterior y/o mediante intercambio de calor con vapor sobrecalentado corriente arriba del convertidor posterior.
18. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde dicho convertidor posterior es un convertidor posterior adiabático.
19. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, comprendiendo, además, dicha planta de gas de síntesis una unidad de purificación de gas y/o una unidad de reformado previo corriente arriba de dicho sistema de reactor de reformado.
20. La planta de gas de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde dicho sistema de reactor de reformado comprende, además, un sistema de control dispuesto para controlar la fuente de alimentación eléctrica para garantizar que la temperatura de la primera corriente de gas de síntesis que sale de la envuelta presionizada del sistema de reactor de reformado se encuentre en un intervalo predeterminado, y/o para garantizar que la conversión de hidrocarburos en el gas de alimentación se encuentre en un intervalo predeterminado, y/o para garantizar que la concentración molar en seco de metano se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para garantizar que la aproximación al equilibrio de la reacción de reformado con vapor se encuentre en un intervalo predeterminado.
21. Un proceso para la producción de gas de síntesis, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- a) en un sistema de reactor de reformado, que comprende un primer lecho activo de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, estando dicho material catalíticamente activo dispuesto para la catalización del reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos para producir una primera corriente de gas de síntesis, comprendiendo, además, dicho sistema de reactor de reformado una envuelta presionizada que aloja un primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre dicho primer lecho de catalizador y dicha envuelta presionizada y al menos dos conductores conectados eléctricamente a dicho material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de dicha envuelta presionizada, en donde dicha envuelta presionizada tiene una presión de diseño de entre 1,5 y 20 MPa (15 y 200 bares), recibir dicho gas de alimentación que comprende hidrocarburos, hacer pasar una corriente eléctrica a través de dicho material eléctricamente conductor, calentando, de este modo, al menos una parte de dicho primer lecho de catalizador hasta una temperatura de al menos 500 °C, dejar que dicho gas de alimentación que comprende hidrocarburos reaccione sobre el primer lecho de catalizador y dar salida a una primera corriente de gas de síntesis;
 - b) en un convertidor posterior corriente abajo del sistema de reactor de reformado, alojando dicho convertidor posterior un segundo catalizador activo para la catalización de las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso, recibir al menos una parte de dicha primera corriente de gas de síntesis, llevar a cabo las reacciones de reformado de metano con vapor, de metanización y de desplazamiento de agua-gas inverso y dar salida a una segunda corriente de gas de síntesis; y
 - c) añadir una corriente de gas rico en CO₂ calentada a la al menos una parte de la primera corriente de gas de síntesis corriente arriba del convertidor posterior y/o en el convertidor posterior.
22. El proceso según la reivindicación 21, que comprende, además, la etapa de calentar dicho gas de alimentación que comprende hidrocarburos en una primera unidad de calentamiento corriente arriba del sistema de reactor de reformado.

23. El proceso según la reivindicación 22, en donde dicha primera unidad de calentamiento es un calentador a fuego directo, una unidad de intercambio de calor o una unidad de calentamiento previo eléctrica.
- 5 24. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, que comprende, además, la etapa de calentar una corriente de gas rico en CO₂ hasta dar dicha corriente de gas rico en CO₂ calentada mediante intercambio de calor dentro de dicha primera unidad de calentamiento.
25. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, que comprende, además, la etapa de calentar una corriente de gas rico en CO₂ hasta dar dicha corriente de gas rico en CO₂ calentada, mediante intercambio de calor con vapor sobrecalentado corriente arriba del convertidor posterior.
- 10 26. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, que comprende, además, la etapa de calentar una corriente de gas rico en CO₂ hasta dar dicha corriente de gas rico en CO₂ calentada mediante intercambio de calor con al menos una parte del segundo gas de síntesis que sale del convertidor posterior.
27. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en donde dicho convertidor posterior es un convertidor posterior adiabático.
- 15 28. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, que comprende, además, una etapa de separación de CO₂ del segundo gas de síntesis.
29. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 28, en donde el segundo catalizador es un catalizador de reformado con vapor.

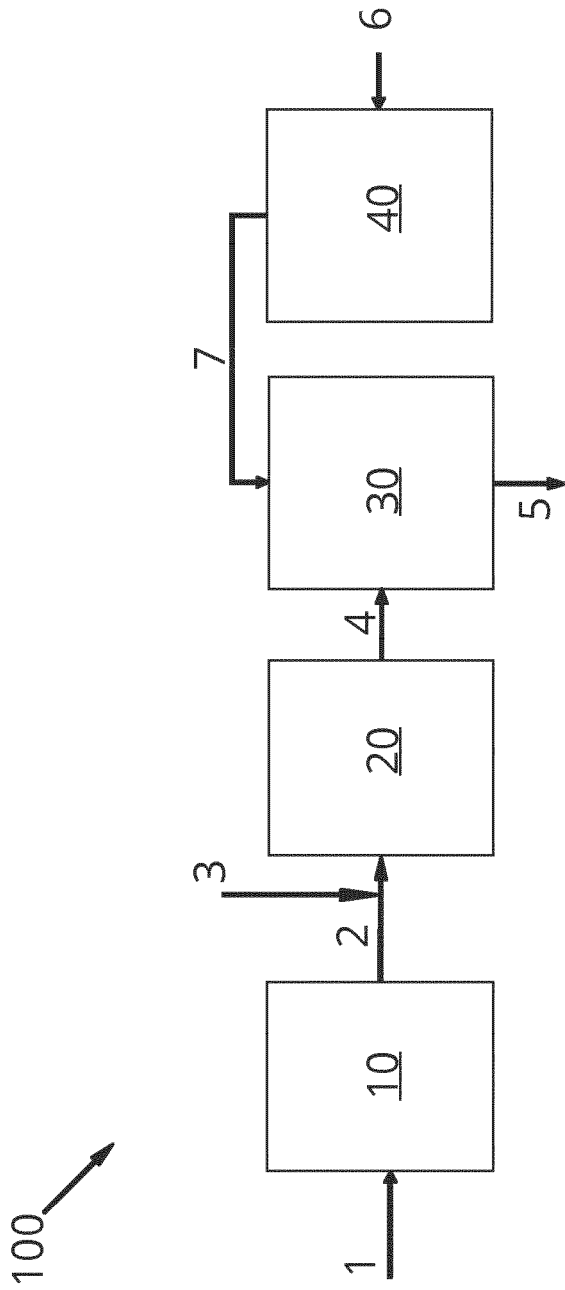


Fig. 1

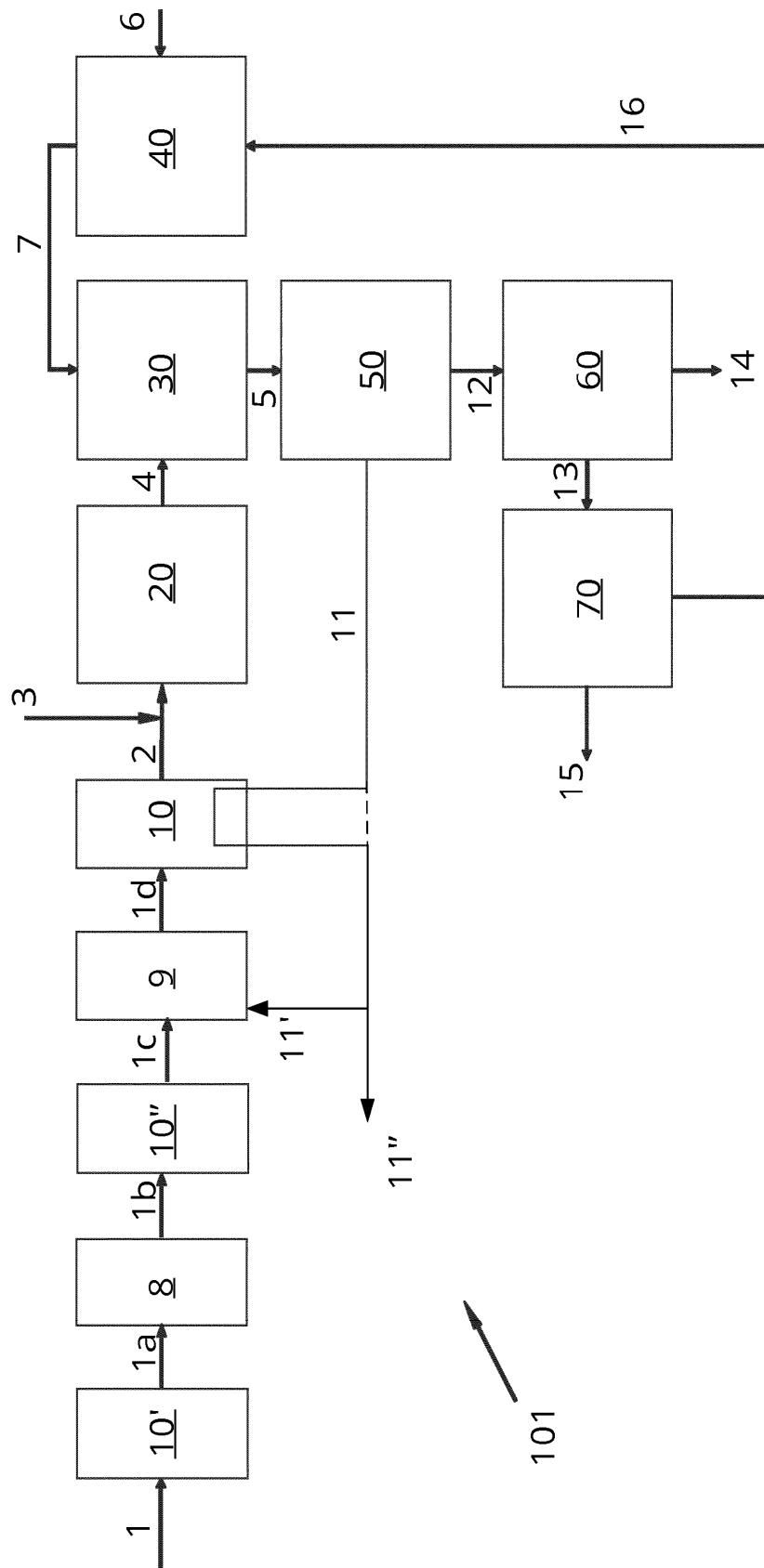


Fig. 2