



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0719670-9 A2



* B R P I 0 7 1 9 6 7 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 28/11/2007

(43) Data da Publicação: 17/12/2013

(RPI 2241)

(51) Int.Cl.:

C01B 3/38

C01B 3/48

C01B 3/50

C01B 3/56

(54) Título: PROCESSO E SISTEMA PARA PRODUZIR **(57) Resumo:**
HIDROGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR
DE UM GÁS CONTENDO HIDROCARBONETO.

(30) Prioridade Unionista: 30/11/2006 US 60/868037

(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

(72) Inventor(es): Andreas Nicholas Matzakos, Lloyd Anthony
Clomburg, Jr., Peter Veenstra, Scott Lee Wellington

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007085730 de
28/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/067360de
05/06/2008

“PROCESSO E SISTEMA PARA PRODUZIR HIDROGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE UM GÁS CONTENDO HIDROCARBONETO”

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a sistemas e processos para produzir hidrogênio e dióxido de carbono a partir de um gás contendo hidrocarboneto. Em particular, a presente invenção refere-se a sistemas e processos para eficientemente reformar um hidrocarboneto para produzir correntes de hidrogênio purificadas e dióxido de carbono.

10 Fundamentos da Invenção

 O hidrogênio é utilizado extensivamente em processos industriais. Por exemplo, grandes quantidades de hidrogênio são utilizadas na síntese de amônia, metanol e similares; para hidrorrefinar e tratar petróleo; para hidrogenação catalítica; para hidrogenação de alimentos; para
15 recozimento de metal; para a formação de peróxido de hidrogênio; e células de combustível para a geração de eletricidade. O dióxido de carbono é também utilizado significativamente nos processos industriais. Por exemplo, o dióxido de carbono pode ser injetado dentro de poços de óleo para aumentar a recuperação do óleo; pode ser usado para aumentar os tratamentos de leito de
20 carvão; pode ser usado em células de combustível de carbonato fundido; e pode ser utilizado em estufas.

 Há numerosos processos para produzir hidrogênio e dióxido de carbono de hidrocarbonetos ou materiais carbonáceos. Uma primeira etapa pode envolver produzir hidrogênio e monóxido de carbono. Por exemplo, uma
25 corrente gasosa contendo hidrogênio e monóxido de carbono pode ser produzida por materiais hidrocarbonados de reforma de vapor como metano; reagindo-se coque ou carvão com vapor e ar; ou parcialmente oxidando-se hidrocarbonetos tais como metano, querosene ou diesel, para produzir uma corrente de gás contendo hidrogênio e monóxido de carbono. Em uma

segunda etapa, as correntes de gás contendo hidrogênio e monóxido de carbono podem ser tratadas em uma reação de deslocamento de gás de água com vapor para produzir dióxido de carbono e hidrogênio adicional.

Um tal processo para produzir hidrogênio e dióxido de carbono é descrito na Publicação de Patente U.S. No. 2003/0068269. Uma corrente de alimentação de metano é tanto reformada por vapor como deslocada por gás de água em um único reator, na presença de uma membrana seletiva a hidrogênio, permeável por hidrogênio. O gás hidrogênio é seletivamente separado da corrente produto por difusão através da membrana, acionando o equilíbrio de ambas as reações para os gases produto. A temperatura do reator pode ser controlada para favorecer a produção do dióxido de carbono junto com hidrogênio. Por exemplo, o reator pode funcionar a 500°C para favorecer a produção dos produtos de reação de deslocamento dióxido de carbono e hidrogênio, o oposto a produzir produtos de reforma de vapor monóxido de carbono e hidrogênio, que ocorre em temperaturas mais elevadas. O reator não pode ser funcionar eficientemente em temperaturas muito mais baixas do que 500°C, uma vez que alguma reforma de vapor deve ocorrer para converter o hidrocarboneto em hidrogênio e monóxido de carbono, e a reação de reforma é uma reação de temperatura elevada, tipicamente realizada a 700 a 1100°C. As condições de elevada temperatura de reação, necessárias para conduzir a reação de reforma de vapor, entretanto, são prejudiciais para o tempo de vida da membrana seletiva a hidrogênio e permeável a hidrogênio, uma vez que tais temperaturas estão próximas do limite operacional de tais membranas. Além disso, o processo pode não prover conversão de energia altamente eficiente dos hidrocarbonetos para hidrogênio e dióxido de carbono, uma vez que o processo pode não converter a maior parte ou substancialmente todos hidrocarbonetos em hidrogênio e dióxido de carbono, uma vez que o reator deve funcionar em temperaturas que somente não eficientemente reformem por vapor os

hidrocarbonetos, a fim de simultaneamente conduzir uma reação de deslocamento.

Um processo para produzir uma mistura de hidrogênio e dióxido de carbono de um estoque de alimentação de hidrogênio ou carbonáceo é provido na Patente US No. 6.090.312. Uma alimentação de hidrocarboneto, incluindo uma alimentação derivada reagindo-se dióxido de carbono com vapor, é reformada por vapor e reagida por deslocamento em um reator para produzir uma corrente de gás contendo hidrogênio e dióxido de carbono juntamente com monóxido de carbono, vapor e metano. A corrente de gás é esfriada em um trocador de calor suficientemente para condensar e remover o vapor da corrente de gás. Hidrogênio e dióxido de carbono são separados da corrente de gás juntos, passando-se a corrente de gás através de uma membrana seletivamente permeável a dióxido de carbono e hidrogênio. O resto da corrente de gás (p. ex., metano e dióxido de carbono) é reaquecido e reciclado de volta para dentro do reator ou passado para um segundo reator para mais reformação de vapor e a reação de deslocamento, para produzir mais hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio e dióxido de carbono subsequentemente produzidos são separados da corrente de gás resultante juntos por uma membrana seletivamente permeável a dióxido de carbono e hidrogênio. Embora as correntes de hidrocarboneto residual e monóxido de carbono sejam recicladas ou ainda processadas no processo, o processo é ineficiente para conversão da energia dos hidrocarbonetos em hidrogênio e monóxido de carbono, uma vez que a reforma de vapor e reações de deslocamento competidoras são conduzidas no mesmo reator sem nenhum dispositivo dentro do reator para forçar o equilíbrio de uma ou outra reação para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

Um processo para separar hidrogênio e dióxido de carbono de uma corrente de alimentação contendo hidrogênio e monóxido de carbono é descrito na Patente US No. 3.251.652. Misturas gasosas contendo hidrogênio

e monóxido de carbono, derivados de hidrocarboneto ou estoques de alimentação carbonáceos, são contatadas com uma membrana de difusão permeável a hidrogênio, para a separação de uma corrente de hidrogênio difundida pura. Os gases não difundidos são então processados em um reator de deslocamento de gás de água, para converter monóxido de carbono em dióxido de carbono e produzir hidrogênio. O produto gasoso resultante contém dióxido de carbono, hidrogênio e, pelo menos, algum monóxido de carbono. O hidrogênio pode ser separado dos outros gases por contato com uma segunda membrana de difusão permeável a hidrogênio ou pode ser reciclado de volta para dentro do reator de deslocamento, após remoção de dióxido de carbono por refrigeração. O processo não converte eficientemente em energia a maior parte ou todos os hidrocarbonetos de uma alimentação em hidrogênio e dióxido de carbono, uma vez que qualquer hidrocarboneto que não seja convertido em hidrogênio e monóxido de carbono na produção do estoque de alimentação de hidrogênio e monóxido de carbono permanece não convertido por todo o processo, uma vez que o hidrogênio não é reformado em hidrogênio e monóxido de carbono pelo reator de deslocamento.

Seria desejável ter-se um sistema e um processo para eficientemente converter a maior parte ou substancialmente todo o estoque de alimentação de hidrocarboneto em hidrogênio e dióxido de carbono, desse modo provendo melhorada conversão de energia do estoque de alimentação de hidrocarboneto em hidrogênio e dióxido de carbono. Seria também desejável prover-se um processo e um sistema capazes de obter-se tal conversão eficiente, em que o processo e sistema provejam a separação de hidrogênio de uma corrente de gás em uma temperatura abaixo das temperaturas requeridas para reforma de vapor de um hidrocarboneto.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção é dirigida a um processo, compreendendo:

(a) contatar vapor, um hidrocarboneto e um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, dito hidrocarboneto sendo vaporizável em dita temperatura para produzir um primeiro gás de reforma contendo hidrogênio, monóxido de carbono, vapor e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado;

(b) esfriar o primeiro gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C;

(c) contatar o primeiro gás reformado esfriado com um catalisador de deslocamento de gás de água, para produzir um primeiro gás de deslocamento contendo hidrogênio, dióxido de carbono, vapor e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado;

(d) separar hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, para produzir uma primeira corrente de gás hidrogênio e um dióxido e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono, vapor e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado;

(e) contatar o gás exaurido de hidrogênio com um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C para produzir um segundo gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor;

(f) esfriar o segundo gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C;

(g) contatar o segundo gás reformado esfriado com um catalisador de reação de deslocamento de gás de água, para produzir um segundo gás deslocado contendo hidrogênio e dióxido de carbono;

(h) separar o segundo gás deslocado em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono.

Em outro aspecto, a presente invenção é dirigida a um processo, compreendendo:

separar hidrogênio de um gás contendo pelo menos 30 % em mol de hidrogênio, pelo menos 5 % em mol de dióxido de carbono, um

hidrocarboneto, monóxido de carbono e vapor, para fornecer uma primeira corrente de gás hidrogênio e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono, vapor, um hidrocarboneto e monóxido de carbono;

5 contatar o gás exaurido de hidrogênio com um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, para produzir um gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor;

 esfriar o gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C; contatar o gás reformado esfriado com uma reação de deslocamento de gás de água, para produzir um gás de deslocamento contendo hidrogênio e dióxido de carbono;

10

 separar o gás de deslocamento em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono.

 Em outro aspecto, a presente invenção é dirigida a um sistema compreendendo

15 um reator de reforma;
 um trocador de calor;
 um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem; e

 uma unidade de separação de gás hidrogênio;

20 onde

 (a) o reator de reforma tem primeira e segunda entradas de alimentação, primeiro e segundo trajetos de fluxo, primeira e segunda saídas de produto de reforma, pelo menos um catalisador de reforma e uma fonte de calor; onde

25 (1) a primeira entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trajeto de fluxo;

 (2) o primeiro trajeto de fluxo fica em comunicação com gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a primeira saída de produto de reforma e fica em comunicação de transferência de calor com a

fonte de calor;

(3) a segunda entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o segundo trajeto de fluxo; e

5 (4) o segundo trajeto de fluxo fica em comunicação gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a segunda saída de produto de reforma e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor;

(b) a primeira saída de produto de reforma do reator de reforma fica em comunicação de gás/fluido com o trocador de calor;

10 (c) O trocador de calor fica em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

(d) opcionalmente, um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

15 (e) o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de gás hidrogênio ou, se um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional estiver presente no sistema, o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de gás hidrogênio;

20 (f) a unidade de separação de hidrogênio tem uma saída de gás hidrogênio e uma saída de gás exaurido de hidrogênio, a saída de gás exaurido de hidrogênio da unidade de separação de hidrogênio fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma, onde opcionalmente a saída de gás exaurido de hidrogênio fica
25 em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma, através de um segundo trocador de calor.

Em um outro aspecto, a invenção é dirigida a um sistema compreendendo:

um reator de reforma;

um trocador de calor;

um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem; e

5 um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional, tendo uma entrada, uma saída de gás exaurido de hidrogênio, e contendo uma membrana de separação de gás hidrogênio, que é permeável a hidrogênio e seletiva a hidrogênio e que tem uma saída de gás hidrogênio;

em que

10 (a) o reator de reforma tem primeira e segunda entradas de alimentação, primeiro e segundo trajetos de fluxo, primeira e segunda saídas de produto de reforma, pelo menos um catalisador de reforma e uma fonte de calor; onde

15 (1) a primeira entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trajeto de fluxo;

(2) o primeiro trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a primeira saída de produto de reforma e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor;

20 (3) a segunda entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o segundo trajeto de fluxo; e

(4) o segundo trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a segunda saída de produto de reforma, e fica em comunicação de transferência de calor com a
25 fonte de calor;

(b) a primeira saída de produto de reforma do reator de reforma fica em comunicação de gás/fluido com o trocador de calor;

(c) o trocador de calor fica em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

(d) o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a entrada do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional;

(e) a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio é localizada no reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional, para permitir comunicação de gás/fluido de hidrogênio no reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem com a saída de hidrogênio da membrana e para inibir a comunicação de gás/fluido de um gás não-hidrogênio com a saída de hidrogênio;

(f) a saída de gás exaurido de hidrogênio do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma, onde opcionalmente a saída de gás exaurido de hidrogênio fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma através de um segundo trocador de calor.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Fig. 1 é um diagrama esquemático de um sistema de acordo com a presente invenção.

A Fig. 2 é um diagrama esquemático de uma parte de um sistema de acordo com a presente invenção.

A Fig. 3 é um diagrama esquemático de uma parte de um sistema de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

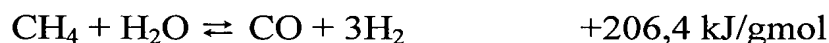
O processo e sistema da presente invenção produzem correntes separadas de hidrogênio e dióxido de carbono de um estoque de alimentação hidrocarboneto, em que a maior parte e, preferivelmente, substancialmente todo o estoque de alimentação de hidrocarboneto é convertido em hidrogênio e dióxido de carbono. Isto provê um processo e sistema aperfeiçoados para converter eficientemente por energia um estoque de alimentação de

hidrocarboneto em hidrogênio e dióxido de carbono.

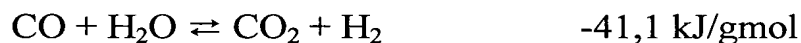
O processo e sistema da presente invenção realizam isto por reforma de vapor e reagindo em deslocamento um hidrocarboneto vaporizado, separando hidrogênio do produto resultante e reciclando o gás exaurido de hidrogênio contendo hidrocarboneto não convertido para ser reformado por vapor. Em uma forma de realização, o produto reformado pode ser reagido por deslocamento para converter o hidrocarboneto não convertido restante em hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio e dióxido de carbono são então separados.

A reação e entalpia tipicamente envolvidas em um processo de deslocamento de gás de água/reforma de vapor podem ser representadas como segue:

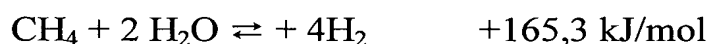
(R1) Reforma



(R2) Deslocamento gás de água



(R3) Combinação



O equilíbrio químico das reações é um dos fatores principais que governam a produção de hidrogênio e dióxido de carbono de hidrocarbonetos, tais como metano, em sistemas e processos convencionais. O presente processo e sistema proveem um meio para remover hidrogênio da corrente produto após reformar um hidrocarboneto vaporizável e, subsequentemente, deslocamento de gás de água dos produtos reformados, e reciclagem de corrente de produto exaurida de hidrogênio de volta através de uma segunda reação de reforma, para converter substancialmente todo o hidrocarboneto. Em uma forma de realização, um processo e sistema da presente invenção incluem uma subsequente segunda reação de deslocamento de gás de água do segundo produto de reação de reforma, para forçar o

equilíbrio para favorecer a produção de essencialmente somente hidrogênio e dióxido de carbono.

Os processos e sistemas da presente invenção permitem que as reações de reforma de vapor e as reações de deslocamento de gás de água sejam realizadas em temperaturas favorecendo a produção de hidrogênio pela reação de equilíbrio. A reforma de vapor pode ser conduzida em temperaturas de pelo menos 550°C e, preferivelmente, de 00°C a 1100°C, o que favorece a produção de hidrogênio, uma vez que a reação de reforma é muito endotérmica. A reação de deslocamento de gás de água pode ser realizada em temperaturas de 200°C a 500°C, o que também favorece a produção de hidrogênio, uma vez que a reação de deslocamento é ligeiramente exotérmica. A reação de deslocamento de gás de água é conduzida separadamente pela reação de reforma, desse modo evitando um equilíbrio de reação de deslocamento desfavorável à produção de hidrogênio, que ocorre quando a reação de deslocamento e reação de reforma são conduzidas juntas. Em uma forma de realização da invenção, uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser utilizada para separar hidrogênio produzido pela reação de deslocamento dos produtos de reação de deslocamento. A separação do hidrogênio com uma membrana em temperaturas mais baixas do que as usadas para reformar por vapor a alimentação de hidrocarboneto possibilita que o produto da reator de deslocamento seja contatado com a membrana em pressão parcial de hidrogênio mais elevada, aumentando o fluxo do hidrogênio através da membrana, o que aumenta a pressão da corrente de gás hidrogênio resultante, permite a redução do tamanho de membrana requerido para eficientemente separar o hidrogênio e aumenta a quantidade de hidrogênio removido da corrente de produto de reação de deslocamento.

Em uma forma de realização, a presente invenção é um processo em que um hidrocarboneto vaporizável é vapor reformado e então

gás de água reagido por deslocamento, hidrogênio é separado do produto resultante reagido com deslocamento e o resultante gás exaurido de hidrogênio contendo hidrocarboneto não convertido é reciclado para ser reformado por vapor e reagido com deslocamento para converter o restante

5 hidrocarboneto não convertido em hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio e dióxido de carbono podem então ser separados.

No processo, vapor, um hidrogênio e um catalisador de reforça são contatados em uma temperatura de pelo menos 550°C, o hidrocarboneto sendo vaporizável na temperatura de contato, para produzir um primeiro gás

10 reformado de acordo com a reação: $C_nH_{2n} + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (2n + 1)H_2$. O primeiro gás reformado pode também incluir H_2O como vapor, desde que 1) a reação de reforma de vapor seja uma reação incompleta, de modo que mesmo se uma quantidade estequiométrica de vapor for usada, uma pequena quantidade é encontrada no produto de reação; e 2) a reação de reforma de

15 vapor é preferivelmente realizada na presença de um excesso considerável de vapor, para proteger o catalisador de reforma.

Em uma forma de realização do processo da invenção, o hidrocarboneto vaporizável pode ser um ou mais hidrocarbonetos C_nH_{2n+2} , onde a alimentação contendo o hidrocarboneto vaporizável contém pouco ou

20 nenhum sulfeto de hidrogênio, o que envenena a maioria das membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio e reformando por vapor os catalisadores. Os hidrocarbonetos vaporizáveis C_nH_{2n+2} preferidos para uso no processo da presente invenção incluem metano, etano, propano, butano e isobutano. O metano é o mais preferido para uso no processo, sendo

25 reformado por vapor de acordo com a seguinte reação: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$. Uma alimentação de hidrocarboneto vaporizável para uso no processo pode ser gás natural, um gás biocombustível, um gás de carvão, querosene ou óleo diesel. Uma corrente de alimentação particularmente preferida para fornecer metano como um hidrogênio é gás natural.

Em uma forma de realização de um processo da invenção, o vapor para uso na reação de reforma pode ser provido aquecendo-se água, preferivelmente água de caldeira.

Em uma forma de realização de um processo da invenção, a
5 reação de reforma de vapor pode ser realizada em um reator de reforma de vapor. O reator de reforma de vapor pode ser um forno de reforma de vapor convencional, dentro do qual as desejadas temperaturas de reação de reforma são obtidas queimando-se um gás combustível, tal como gás natural, na
10 presença de ar ou oxigênio. Em uma forma de realização preferida, o gás combustível é queimado em combinação com um oxidante, tal como ar ou oxigênio, em um sistema de combustão distribuído sem chama dentro do reator de reforma de vapor, para prover o calor para acionar a reação de reforma. Sistemas de combustão distribuída sem chama, úteis em um reator de reforma de vapor, são descrito, por exemplo, na Patente US No. 7.025.940.

15 Em uma forma de realização de um processo da invenção, a reator de reforma de vapor inclui um catalisador de reforma nele para auxiliar na realização da reação de reforma. O catalisador de reforma pode ser qualquer catalisador eficaz para induzir a reação de reforma. Tipicamente, catalisadores de reforma de vapor úteis incluem mas não são limitados a
20 metais de transição do Grupo VIII, particularmente níquel. O metal de reforma de vapor ativo pode ser suportado em um suporte inerte. Suportes adequados incluem compostos contendo elementos do Grupo III e IV da Tabela Periódica, tais como, por exemplo, os óxidos e carbetos de Al, Si, Ti, Mg, Ce e Zr, muitíssimo preferivelmente alumina. O catalisador do reator de
25 reforma de vapor pode ser um catalisador suportado presente no reator em um leito fixo.

Em uma forma de realização de um processo da invenção, o hidrocarboneto vaporizável e o vapor são contatados com o catalisador de reforma de vapor dentro do reator de reforma de vapor em uma temperatura

de pelo menos 550°C, para realizar a reação de reforma. Preferivelmente, o hidrocarboneto vaporizável e o vapor são contatados com o catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 650°C e, mais preferivelmente, em uma temperatura de 700°C a 1100°C, para realizar a reação de reforma, uma vez que o equilíbrio da reação de reforma é acionado para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono nas temperaturas mais elevadas.

Em uma forma de realização de um processo da invenção, o hidrocarboneto vaporizável e o vapor/água podem ser pré-aquecidos em um pré-reformador antes da introdução dentro do reator de reforma de vapor. O hidrocarboneto vaporizável e o vapor/água podem ser pré-aquecidos juntos no pré-reformador a uma temperatura de pelo menos 500°C ou em uma temperatura de pelo menos 550°C. Em uma forma de realização, o hidrocarboneto vaporizável e o vapor/água podem ser aquecidos no pré-reformador por troca de calor com o primeiro gás reformado deixando o reator de reforma de vapor, desse modo esfriando o primeiro gás reformado, enquanto aquecendo o hidrocarboneto vaporizável e o vapor/água.

O hidrocarboneto vaporizável e o vapor podem ser misturados e alimentados ao reator de reforma de vapor como um estoque de alimentação em pressão elevada. Em uma forma de realização, uma mistura de hidrocarboneto vaporizável e vapor é alimentada a um reformador de vapor em uma pressão de 0,5 MPa a 60 MPa ou de 1,5 MPa a 50 MPa. Alternativamente, o hidrocarboneto vaporizável e vapor podem ser alimentados ao reator de reforma separadamente, novamente preferivelmente em pressão elevada. O hidrocarboneto vaporizável e o vapor podem ser alimentados separadamente ao reator de reforma em pressões de modo que, ao serem combinados dentro do reator de reforma, a pressão da mistura no reator de reforma possa variar de 0,5 MPa a 60 MPa ou de 1,5 MPa a 50 MPa.

O primeiro gás reformado, produzido pela reforma de vapor do hidrocarboneto vaporizável, pode conter hidrogênio, monóxido de carbono,

vapor, hidrocarboneto não reagido e dióxido de carbono. Preferivelmente, o primeiro gás reformado contém pelo menos 30 % em mol de hidrogênio, em uma base úmida, ou pelo menos 60 % em mol de hidrogênio em uma base seca.

5 Em uma forma de realização de um processo da invenção, o primeiro gás reformado pode deixar o reator de reforma de vapor em uma pressão elevada, acima da pressão atmosférica. Por exemplo, o primeiro gás reformado pode sair do reator de reforma de vapor em uma pressão de 0,5 MPa a 30 MPa, tipicamente de 1,5 MPa a 5 MPa.

10 Em uma forma de realização de um processo da invenção, o primeiro gás reformado produzido pela reação de reforma de vapor é esfriado a uma temperatura de 200°C a 500°C, para esfriar o primeiro gás reformado a uma temperatura em que a produção de hidrogênio é favorecida no equilíbrio de reação de deslocamento de gás de água. O primeiro gás reformado pode ser
15 esfriado por troca de calor convencional, por exemplo, com água/vapor. Como citado acima, entretanto, o primeiro gás reformado pode ser esfriado por troca de calor com hidrocarboneto vaporizável e vapor alimentados ao reator de reforma de vapor em um pré-reator, aquecendo-se o estoque de alimentação de hidrocarboneto/vapor enquanto simultaneamente esfriando-se
20 o primeiro gás reformado. O primeiro gás reformado pode fluir em contracorrente ao estoque de alimentação de hidrocarboneto/vapor no processo de troca de calor. Preferivelmente, o primeiro gás reformado é esfriado a uma temperatura de 300°C a 450°C e, mais preferivelmente, a uma temperatura de 350°C a 425°C.

25 O primeiro gás reformado esfriado é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água, para produzir um primeiro gás de deslocamento contendo hidrogênio e dióxido de carbono, de acordo com a seguinte reação: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. O primeiro gás reformado esfriado pode ser contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em

um reator de deslocamento de gás de água. O reator de deslocamento pode ser um reator de deslocamento convencional e o catalisador de deslocamento pode ser um catalisador de deslocamento convencional. O catalisador de deslocamento pode ser uma composição Fe, Zn, Cr, Cu, Ni ou Co, composição esta podendo ser enriquecida com metais alcalino terrosos, tais como CaO, MgO e La₂O₃ e podendo ser suportada por um suporte de alumina, titânia, zircônia e/ou sílica. Preferivelmente, o catalisador de deslocamento de gás de água é suportado em um leito fixo no reator de deslocamento. O reator de deslocamento de gás de água é separado do reator de reforma de vapor, de modo que a reação de deslocamento pode ser realizada em temperaturas mais baixas do que as requeridas para a reação de reforma de vapor.

Opcionalmente, o primeiro gás reformado esfriado pode ser contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em mais do que um reator de deslocamento de gás de água, para produzir o primeiro gás de deslocamento, onde os reatores de deslocamento de gás de água são dispostos serialmente e onde o produto reagido por deslocamento de cada reator de deslocamento sequencial é alimentado como um estoque de alimentação para o seguinte reator de deslocamento da série. Opcionalmente, dentro da série de reatores de deslocamento de gás de água, o produto reagido por deslocamento de um reator de deslocamento pode ser esfriado passando-o através de um trocador de calor antes de alimentar o produto reagido por deslocamento para o próximo reator de deslocamento da série. Em uma forma de realização, o primeiro gás reformado esfriado é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em um primeiro reator de deslocamento de gás de água, o produto reagido por deslocamento é então esfriado a uma temperatura de 200°C a 350°C por troca de calor com água/vapor de um trocador de calor e então é alimentado para um segundo reator de deslocamento de gás de água, para contato com um segundo

catalisador de deslocamento de gás de água, para produzir o primeiro gás deslocamento.

5 O primeiro gás de deslocamento pode conter hidrogênio, dióxido de carbono, hidrocarbonetos, água (como vapor) e monóxido de carbono. Preferivelmente, o primeiro gás de deslocamento contém pelo menos 40 % em mol de hidrogênio em uma base úmida e, muitíssimo preferivelmente, pelo menos 50 % em peso de hidrogênio em uma base úmida.

10 O hidrogênio presente no primeiro gás de deslocamento pode então ser separado do primeiro gás de deslocamento para produzir uma primeira corrente de gás hidrogênio e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado. O gás exaurido de hidrogênio pode também conter água (como vapor) e monóxido de carbono.

15 O hidrogênio do primeiro gás de deslocamento pode ser separado do primeiro gás de deslocamento contatando-se o primeiro gás de deslocamento com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio ou contatando-se o primeiro gás de deslocamento com um material poroso seletivo para adsorver gases de não-hidrogênio no primeiro gás de
20 deslocamento, por exemplo, em um vaso de adsorção com oscilação de pressão. O hidrogênio separado do primeiro gás de deslocamento forma a primeira corrente de gás hidrogênio e o gás restante, após separação de hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, forma o gás exaurido de hidrogênio. O gás exaurido de hidrogênio pode conter algum hidrogênio.

25 Em uma forma de realização, a primeira corrente de gás hidrogênio e a corrente de gás exaurida de hidrogênio podem ser separadas do primeiro gás de deslocamento, contatando-se o primeiro gás de deslocamento com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio. A expressão “seletiva a hidrogênio”, como aqui usada com referência a uma

membrana permeável a gás, é definido como significando que a membrana permitirá a passagem de no máximo 1 % em mol de um gás que não hidrogênio através da membrana. A expressão “permeável a hidrogênio”, como aqui usada com referência a uma membrana permeável a gás, é definida como significando que a membrana permitirá a passagem de hidrogênio através dela. Uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode permitir a difusão de gás hidrocarboneto essencialmente puro, o gás difundido tendo menos do que 1 parte por milhão de impurezas.

A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode incluir um metal seletivo de hidrogênio permeável a hidrogênio e pode ser conformada em forma de tubo ou forma de folha. Os metais e ligas seletivos a hidrogênio permeáveis a hidrogênio, úteis para preparar a membrana, incluem, Pt, Ni, Au, Pd, Pd-V, Pd-Ta, Pd-Nb, Pd-Ag e Pd-Au. O paládio e suas ligas são particularmente úteis na formação das membranas seletivas de hidrogênio permeáveis a hidrogênio. A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio deve ser capaz de operar em uma temperatura de pelo menos 150°C até 500°C. A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode preferivelmente operar em pressões de até 20 MPa ou até 10 MPa ou até 5 MPa.

Os tubos de membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio podem ser formados como descrito na Patente US No. 2.773.561. As folhas de membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio de paládio ou platina podem ser formada como descrito na Patente US No. 1.174.631. Em uma forma de realização preferida, a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio é um tubo formado de acordo com a descrição da Publicação de Patente U.S. No. 2004/0244590 ou publicação PCT WO 99/30806, utilizando-se paládio ou uma liga de paládio/prata como uma camada de membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio.

A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio

pode ser posicionada separada do(s) reator(es) de deslocamento de gás de água, porém acoplada em comunicação gasosa/fluídica com o reator de deslocamento de gás de água, produzindo o primeiro gás de deslocamento. Se mais do que um reator de deslocamento de gás de água for utilizado para
5 realizar a reator de deslocamento e formar o primeiro gás de deslocamento, a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser acoplada em comunicação de gás/fluido ao reator de deslocamento final da série de reatores de deslocamento.

A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio
10 pode também ser localizada em um reator de deslocamento de gás de água. Preferivelmente, se a membrana for localizada em um reator de deslocamento de gás de água, ela é localizada no reator de deslocamento final de uma série de dois ou mais reatores de deslocamento, onde o produto reagido por deslocamento em um ou mais reatores de deslocamento é esfriado por troca
15 de calor a uma temperatura de 200°C a no máximo 400°C ou no máximo 350°C antes de entrar dentro do reator de deslocamento final contendo a membrana.

A difusão do primeiro gás hidrogênio do primeiro gás de deslocamento através da membrana seletiva a hidrogênio permeável a
20 hidrogênio, de acordo com um processo da presente invenção, pode ser realizada em uma elevada taxa de fluxo. A elevada taxa de fluxo de hidrogênio através da membrana é conseguida contatando-se o primeiro gás de deslocamento com a membrana em pressão relativamente elevada, o que resulta em uma pressão parcial relativamente elevada de hidrogênio em
25 contato com a membrana. Como citado acima, o primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com a membrana em pressões de até 20 MPa ou até 5 MPa, em que tipicamente o primeiro gás de deslocamento é contatado com a membrana em uma pressão de 2 MPa a 5 MPa.

O primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com a

membrana em tais pressões relativamente elevadas, devido à temperatura relativamente baixa do gás de deslocamento. Em temperaturas elevadas, por exemplo, acima de 450°C ou acima de 500°C, as membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio operam próximo de seu limite de temperatura. Pressões relativamente elevadas, por exemplo, maiores do que 2 MPa, em temperaturas próximas do limite operacional da membrana, reduzem o tempo de vida da membrana, de modo que contato de elevada pressão de um gás de deslocamento em temperatura elevada é evitado. No processo da invenção, a temperatura relativamente baixa do gás de deslocamento, em contato com a membrana, permite que o gás de deslocamento seja contatado com a membrana em pressões maiores do que 2 MPa, aumentando o fluxo de hidrogênio através da membrana, relativo ao fluxo de um gás de deslocamento de elevada temperatura e baixa pressão com uma membrana.

Contato do primeiro gás de deslocamento de pressão relativamente elevada, p. ex., maior do que 2 MPa, com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode também aumentar a eficiência de energia do processo da invenção em relação a um processo em que hidrogênio é separado de um gás de deslocamento por contato com uma membrana em pressão relativamente baixa. A primeira corrente de gás hidrogênio separada do primeiro gás de deslocamento em pressão relativamente elevada tem ela própria uma pressão relativamente elevada, em comparação com uma corrente de gás hidrogênio separada por contato com uma membrana em pressão relativamente baixa. Para fins comerciais, o gás hidrogênio deve ter elevada pressão e tipicamente requer compressão quando separado por difusão através de uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio. Menos compressão e, portanto, menos energia para prover potência compressiva é necessária para preparar a primeira corrente de gás hidrogênio de pressão relativamente elevada da presente invenção para uso comercial do que uma corrente de gás hidrogênio separada por difusão

através de uma membrana em pressão relativamente baixa.

Contato de um primeiro gás de deslocamento de pressão relativamente elevada com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode também reduzir a área de contato da membrana, necessária para separar o hidrogênio do primeiro gás de deslocamento relativo à área de membrana requerido para separar a mesma quantidade de hidrogênio de um gás de deslocamento de mais baixa pressão, tendo a mesma composição. Pressão mais elevada do gás de deslocamento aumenta a pressão parcial do hidrogênio no gás de deslocamento, o que aumenta a quantidade de hidrogênio difundido através de uma área definida da membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio. Difusão mais elevada, ou fluxo, da primeira corrente de gás hidrogênio através da membrana, portanto, permite o uso de uma membrana menor, uma vez que menos área de membrana é necessária para obterem-se taxas e quantidades de difusão desejáveis da primeira corrente de gás hidrogênio através da membrana.

Em uma forma de realização preferida, vapor é usado como um gás de varredura para varrer a primeira corrente de gás hidrogênio da membrana, quando ela difunde-se através da membrana. Remoção da primeira corrente de gás hidrogênio da membrana quando ela se difunde através da membrana pode aumentar a taxa de fluxo de hidrogênio através da membrana. Como citado acima, taxa de fluxo aumentada de hidrogênio através da membrana permite o uso de menores quantidades, uma vez que uma área definida da membrana difunde mais hidrogênio através da membrana em taxas de fluxo mais elevadas. O gás de varredura de vapor pode ser separado da primeira corrente de gás hidrogênio por esfriamento da mistura do gás de varredura e primeira corrente de gás hidrogênio a uma temperatura em que o vapor se condensa, e separação da primeira corrente de gás hidrogênio do vapor(água) condensado.

Os produtos de contato do primeiro gás de deslocamento com

a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio são a primeira corrente de gás hidrogênio e o gás exaurido de hidrogênio. A primeira corrente de gás hidrogênio pode ser combinada com uma segunda corrente de gás hidrogênio, produzida como descrito abaixo, para formar uma corrente
5 produto de hidrogênio. A primeira corrente de gás hidrogênio preferivelmente contém, em uma base seca, pelo menos 97 % em mol de hidrogênio, mais preferivelmente pelo menos 99 % em mol de hidrogênio e, muitíssimo preferivelmente pelo menos 99,5 % em mol de hidrogênio. O gás exaurido de hidrogênio contém dióxido de carbono, um hidrocarboneto vaporizável e
10 vapor e pode conter monóxido de carbono. O gás exaurido de hidrogênio pode conter, em uma base seca, pelo menos 5 % em mol ou pelo menos 10 % em mol, ou pelo menos 15 % em mol de hidrocarbonetos vaporizáveis. O gás exaurido de hidrogênio é processado ainda para produzir hidrogênio adicional, como descrito mais detalhadamente abaixo.

15 Em outra forma de realização de um processo da presente invenção, a primeira corrente de gás hidrogênio e gás exaurido de hidrogênio podem ser separados do primeiro gás de deslocamento contatando-se o primeiro gás de deslocamento com um material poroso seletivo para adsorver gases de não-hidrogênio, preferivelmente em um ou mais vasos de adsorção
20 por oscilação de pressão. Os vasos de adsorção por oscilação de pressão, incluindo materiais porosos seletivo para adsorver gases não-hidrogênio, são comercialmente disponíveis.

A expressão “gases de não-hidrogênio”, como aqui usado com referência a um material poroso usado em um vaso de adsorção por oscilação
25 de pressão, é definida como significando gases que não hidrogênio no primeiro gás de deslocamento incluindo dióxido de carbono, vapor, monóxido de carbono e hidrocarbonetos vaporizáveis do primeiro gás de deslocamento. O material poroso inclui qualquer material sólido capaz de seletivamente adsorver gases não-hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, para prover

a primeira corrente de gás hidrogênio. Em algumas formas de realização, o material poroso é uma peneira molecular de carbono, um carbono ativado ou um zeólito.

5 O primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com o material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão em uma pressão sobre a qual os gases não-hidrogênio são adsorvidos no material poroso. O primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com o material poroso para produzir a primeira corrente de gás hidrogênio em uma pressão de pelo menos 0,5 MPa, pelo menos 0,75 MPa, pelo menos 1 MPa, pelo
10 menos 1,5 MPa ou pelo menos 2 MPa. Em uma forma de realização de um processo da presente invenção, o primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com o material poroso do vaso de adsorção por oscilação de pressão, para produzir a primeira corrente de gás hidrogênio em uma pressão de 0,5 MPa a 20 MPa, de 0,75 MPa a 10 MPa ou de 1 MPa a 5 MPa.

15 No contato do primeiro gás de deslocamento com o material poroso de um vaso de adsorção por oscilação de pressão, os gases não-hidrogênio adsorvem no material poroso e o hidrogênio do primeiro gás de deslocamento é separado dos gases não-hidrogênio e flui através do vaso de adsorção por oscilação de pressão, para formar a primeira corrente de gás
20 hidrogênio. O gás exaurido de hidrogênio é recuperado separando-se o material poroso sobre o qual o gás não hidrogênio é adsorvido do primeiro gás de deslocamento e despressurizando-se o material poroso, liberando o gás exaurido de hidrogênio do material poroso. Em uma forma de realização, o material poroso é despressurizado à pressão atmosférica para liberar o gás
25 exaurido de hidrogênio.

Em uma forma de realização, o primeiro gás de deslocamento pode ser contatado com um material poroso seletivo para adsorver gases não-hidrogênio em dois ou mais vasos de adsorção por oscilação de pressão. O primeiro gás de deslocamento pode ser alternativamente contatado com um

primeiro material poroso em um primeiro vaso de adsorção por oscilação de pressão e em seguida com um segundo material poroso em um segundo vaso de adsorção por oscilação de pressão e pode ser contatado com um terceiro ou mais material poroso de um terceiro ou mais vaso de adsorção por oscilação de pressão em sequência. O material poroso de um ou mais vaso(s) de adsorção por oscilação de pressão pode ser despressurizado para liberar o gás exaurido de hidrogênio, enquanto o primeiro gás de deslocamento é contatado com um material poroso em outro vaso de adsorção por oscilação de pressão.

Os produtos da contatação do primeiro gás de deslocamento com um material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão e em seguida despressurização do material poroso com gases não-hidrogênio adsorvidos são a primeira corrente de gás hidrogênio e o gás exaurido de hidrogênio. A primeira corrente de gás hidrogênio pode ser combinada com uma segunda corrente de gás hidrogênio, produzida como abaixo, para formar uma corrente produto de hidrogênio. A primeira corrente de gás hidrogênio preferivelmente contém, em uma base seca, pelo menos 97 % em mol de hidrogênio, mais preferivelmente, pelo menos 99 % em mol de hidrogênio e, muitíssimo preferivelmente, pelo menos 99,5 % em mol de hidrogênio. O gás exaurido de hidrogênio contém dióxido de carbono, um hidrogênio vaporizável, e vapor e pode conter monóxido de carbono. O gás exaurido de hidrogênio pode conter, em uma base seca, pelo menos 5 % em mol, pelo menos 10 % em mol ou pelo menos 15 % em mol de hidrocarbonetos vaporizáveis.

O gás exaurido de hidrogênio obtido por despressurização do material poroso pode ser processado ainda para produzir hidrogênio adicional, como descrito mais detalhadamente abaixo, após ser comprimido. O gás exaurido de hidrogênio pode ser comprimido a uma pressão de 0,5 MPa a 60 MPa ou de 1,5 MPa a 50 MPa. O gás exaurido de hidrogênio pode ser comprimido de acordo com métodos convencionais de comprimir um gás.

Em um processo da presente invenção, o gás exaurido de hidrogênio, separado do primeiro gás de deslocamento por uma membrana permeável a hidrogênio seletiva a hidrogênio ou por adsorção e subsequente dessorção de um material poroso, seletivo para adsorver gases não-hidrogênio em um vaso de adsorção por oscilação de pressão e subsequente compressão, pode ser contatado com um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, para produzir um segundo gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor. O segundo gás reformado pode também conter dióxido de carbono. O gás exaurido de hidrogênio deve ser aquecido a uma temperatura de pelo menos 550°C para a reação de reforma e pode ser aquecido por qualquer meio conveniente. Em uma forma de realização, o gás exaurido de hidrogênio é aquecido a uma temperatura de pelo menos 550°C por troca de calor com o segundo gás reformado, produzido como descrito abaixo.

O gás exaurido de hidrogênio pode ser contatado com o catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, em um reator de reforma de vapor, para produzir o segundo gás reformado. Em uma forma de realização de um processo da presente invenção, o gás exaurido de hidrogênio é contatado com o catalisador de reforma no reator de reforma de vapor, em uma temperatura de pelo menos 650°C e, mais preferivelmente, em uma temperatura de 700°C a 1100°C.

Preferivelmente, o reator de reforma de vapor é o mesmo reator de reforma de vapor usado para produzir o primeiro gás reformado do estoque de alimentação de hidrocarboneto inicial, onde o reator de reforma de vapor pode ser aquecido como descrito acima, para realizar a reação de reforma do gás exaurido de hidrogênio para o segundo gás reformado. Embora o gás exaurido de hidrogênio possa ser reformado por vapor no segundo gás reformado no mesmo reator de reforma de vapor usado para produzir o primeiro gás reformado do estoque de alimentação de

hidrocarboneto, o gás exaurido de hidrogênio é reformado no segundo gás reformado separado do estoque de alimentação de hidrocarboneto. Muitíssimo preferivelmente, o gás exaurido de hidrogênio é reformado no segundo gás reformado no mesmo reator de reforma de vapor usado para produzir o primeiro gás reformado, porém separado do hidrocarboneto vaporizável inicial, vapor e primeiro gás reformado.

O catalisador de reforma usado no reator de reforma de vapor para reformar o gás exaurido de hidrogênio pode ser qualquer catalisador eficaz para induzir a reação de reforma, tal como aqueles listados acima com respeito ao catalisador de reforma utilizado na produção do primeiro gás reformado. Preferivelmente, o catalisador de reforma usado na reforma do gás exaurido de hidrogênio para o segundo gás reformado é o mesmo tipo de catalisador usado em produzir o primeiro gás reformado. Muitíssimo preferivelmente, o catalisador de reforma utilizado em produzir o segundo gás reformado do gás exaurido de hidrogênio é o mesmo catalisador usado em produzir o primeiro gás reformado, onde o catalisador de reforma para produzir o segundo gás reformado é localizado no mesmo reator de reforma de vapor como o catalisador de reforma para produzir o primeiro catalisador reformado. Mais preferivelmente, o catalisador de reforma utilizado para produzir o segundo gás reformado é localizado em um leito fixo dentro do reator de reforma. Preferivelmente, o leito fixo contendo o catalisador de reforma para converter o gás exaurido de hidrogênio no segundo gás reformado é o mesmo leito fixo contendo o catalisador de reforma usado para produzir o primeiro gás reformado, o leito fixo sendo localizado em uma posição em que o gás exaurido de hidrogênio pode seletivamente contatar o catalisador de reforma para produzir o segundo gás reformado além do contato do catalisador de reforma com o hidrocarboneto vaporizável e vapor para produzir o primeiro gás reformado.

O segundo gás reformado produzido pela reforma por vapor do

gás exaurido de hidrogênio pode conter hidrogênio, monóxido de carbono, vapor e dióxido de carbono. Preferivelmente, o segundo gás reformado contém, em uma base seca, pelo menos 30 % em mol de hidrogênio, pelo menos 35 % em mol de hidrogênio ou pelo menos 40 % em mol de hidrogênio. O segundo gás reformado também contém pouco ou nenhum hidrocarbonetos, preferivelmente, em uma base seca, de 0 – 2 % em mol de hidrocarbonetos, mais preferivelmente de 0 – 1 % em mol de hidrocarbonetos e muitíssimo preferivelmente de 0 – 0,5 % em mol de hidrocarbonetos.

Em uma forma de realização de um processo da invenção, o segundo gás reformado, produzido pela reação de reforma de vapor, é esfriado a uma temperatura de 200°C a 500°C para esfriar o segundo gás reformado a uma temperatura em que a produção de hidrogênio é favorecida no equilíbrio da reação de deslocamento de gás de água. O segundo gás reformado pode ser esfriado por troca de calor convencional, por exemplo, com água/vapor. Como citado acima, entretanto, prefere-se esfriar o segundo gás reformado por troca de calor com o gás exaurido de hidrogênio antes do gás exaurido de hidrogênio penetrar no reator de reforma de vapor, aquecendo-se o gás exaurido de hidrogênio, enquanto simultaneamente esfriando o segundo gás reformado. Muitíssimo preferivelmente, o segundo gás reformado flui em contracorrente ao gás exaurido de hidrogênio no processo de troca de calor. O segundo gás reformado pode ser esfriado a uma temperatura de 300°C a 450°C ou uma temperatura de 350°C a 425 °C.

O segundo gás reformado esfriado pode ser contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em um reator de deslocamento de gás de água, para produzir um segundo gás deslocado contendo hidrogênio e dióxido de carbono. O reator de deslocamento pode ser um reator de deslocamento convencional e o catalisador de deslocamento pode ser um catalisador de deslocamento convencional, o reator de deslocamento, entretanto, deve ser um reator separado de qualquer um dos reatores de

deslocamento utilizados para produzir o primeiro produto de deslocamento, para evitar combinar o segundo gás reformado grandemente livre de hidrocarboneto e o segundo gás deslocado com o primeiro gás reformado ou primeiro gás de deslocamento. O reator de deslocamento deve ser separado do reator de reforma de vapor, de modo que a reação de deslocamento, para produzir o segundo produto de deslocamento, pode ser realizada em temperaturas mais baixas do que as requeridas para a reação de reforma de vapor, a fim de forçar o equilíbrio da reação para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

Opcionalmente, o segundo gás reformado esfriado pode ser contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em mais do que um reator de deslocamento de gás de água, para produzir o segundo gás deslocado, onde os reatores de deslocamento de gás de água são dispostos serialmente e onde o produto de reação de deslocamento de cada reator de deslocamento sequencial é alimentado como um estoque de alimentação para o próximo reator de deslocamento da série. Repetindo, quaisquer reatores de deslocamento usados para produzir os produtos da reação de deslocamento do segundo gás reformado devem ser separados dos reatores de deslocamento usados para formar o primeiro gás de deslocamento. Opcionalmente, dentro da série de reatores de deslocamento de gás de água, o produto reagido por deslocamento de um reator de deslocamento pode ser esfriado passando-o através de um trocador de calor antes de alimentar o produto reagido por deslocamento para o próximo reator de deslocamento da série. Em uma forma de realização, o segundo gás reformado esfriado pode ter uma temperatura de 350°C a 500°C e pode ser contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em um primeiro reator de deslocamento de gás de água, para produzir um produto de reação de deslocamento do segundo gás reformado, o produto de reação de deslocamento é então esfriado a uma temperatura de 200°C a 350°C por troca de calor com água/vapor em um trocador de calor e

então o produto de reação de deslocamento esfriado é alimentado a um segundo reator de deslocamento de gás de água, para produzir um segundo gás de deslocamento.

O segundo gás de deslocamento pode conter hidrogênio, dióxido de carbono e vapor. Preferivelmente, o segundo gás de deslocamento pode conter, em uma base seca, pelo menos 35 % em mol de hidrogênio, pelo menos 40 % em mol de hidrogênio ou pelo menos 45 % em mol de hidrogênio. Preferivelmente, o segundo gás de deslocamento pode conter, em uma base seca, pelo menos 30 % em mol de dióxido de carbono, pelo menos 35 % em mol de dióxido de carbono ou pelo menos 40 % em mol de dióxido de carbono. O segundo gás de deslocamento pode conter, em uma base seca, no máximo 10 % em mol, preferivelmente no máximo 5 % em mol e, muitíssimo preferivelmente, no máximo 1 % em mol de gases que não hidrogênio ou dióxido de carbono. Em particular, o segundo gás de deslocamento pode conter pelo menos no máximo 2 % em mol de hidrocarbonetos ou no máximo 1 % em mol de hidrocarbonetos ou no máximo 0,5 % em mol de hidrocarbonetos em uma base seca.

Em uma forma de realização de um processo da presente invenção, o segundo gás de deslocamento pode ser separado em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono por qualquer meio conveniente para separar hidrogênio e dióxido de carbono. Em uma forma de realização, o hidrogênio e dióxido de carbono são separados contatando-se o segundo gás de deslocamento com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio. Em outra forma de realização, o hidrogênio e dióxido de carbono são separados contatando-se o segundo gás de deslocamento com um material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão. Em outra forma de realização, o hidrogênio e segundo gás de deslocamento são separados esfriando-se o segundo gás de deslocamento a uma temperatura eficaz para condensar e separar o dióxido de

carbono do hidrogênio.

Na forma de realização em que o hidrogênio e dióxido de carbono são separados contatando-se o segundo gás de deslocamento com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser dos tipos descritos acima em relação à separação da primeira corrente de gás hidrogênio do primeiro gás de deslocamento. A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, que é contatada com o segundo gás de deslocamento, deve ser uma membrana separada, entretanto, de qualquer membrana usada para separar a primeira corrente de gás hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, para evitar contaminar a segunda corrente de gás hidrogênio ou corrente de dióxido de carbono separada do segundo gás de deslocamento com quaisquer hidrocarbonetos separados do primeiro gás de deslocamento.

A membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser localizada separadamente dos reatores de deslocamento de gás de água usados para produzir o segundo gás de deslocamento, porém acoplada em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento usado para produzir o segundo gás de deslocamento. Se mais do que um reator de deslocamento de gás de água for utilizado para realizar a reação de deslocamento e formar o segundo gás de deslocamento, a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser acoplada em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento final da série de reatores de deslocamento. O segundo gás de deslocamento pode ser esfriado suficientemente para condensar vapor do segundo gás de deslocamento antes de contatar o segundo gás de deslocamento com a membrana, passando-se o segundo gás de deslocamento através de um trocador de calor.

Em outra forma de realização, a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio pode ser localizada em um reator de deslocamento de gás de água. Preferivelmente, se a membrana for localizada

em um reator de deslocamento de gás de água, ela é localizada no reator de deslocamento final de uma série de dois ou mais reatores de deslocamento, onde o produto reagido por deslocamento, produzido em um ou mais reatores de deslocamento iniciais, é esfriado por troca de calor a uma temperatura de 200°C a no máximo 400°C ou no máximo 350°C antes de entrar dentro do reator de deslocamento final contendo a membrana.

A difusão do segundo gás hidrogênio do segundo gás de deslocamento através da membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio de acordo com o processo da presente invenção pode ser realizada em uma alta taxa de fluxo. A elevada taxa de fluxo de hidrogênio através da membrana pode ser conseguida contatando-se o segundo gás de deslocamento com a membrana em pressão relativamente elevada, o que resulta em pressão parcial relativamente elevada do hidrogênio em contato com a membrana. O segundo gás de deslocamento pode ser contatado com a membrana em pressões de até 20 MPa ou até 10 MPa ou até 5 MPa, onde tipicamente o segundo gás de deslocamento é contatado com a membrana em uma pressão de 2 MPa a 5 MPa.

O segundo gás de deslocamento pode ser contatado com a membrana em tais pressões relativamente elevadas, devido à temperatura relativamente baixa do segundo gás de deslocamento, particularmente quando o segundo gás de deslocamento é contatado com a membrana em temperaturas ambientes. Como examinado acima, as membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio operam próximo de seu limite operacional em temperaturas relativamente elevadas, p. ex., acima de 450°C ou acima de 500°C, que limitam a pressão que pode ser aplicada contra a membrana. No processo da invenção, a temperatura relativamente baixa do segundo gás de deslocamento em contato com a membrana permite que o gás de deslocamento seja contatado com a membrana em pressões maiores do que 2 MPa, aumentando o fluxo de hidrogênio através da membrana em relação

ao fluxo obtido em temperaturas relativamente elevadas. Além disso, como examinado acima em relação à separação da primeira corrente de hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, a eficiência de energia é aumentada contatando-se o segundo gás de deslocamento com a membrana em alta
5 pressão, uma vez que menos energia é necessária para comprimir a segunda corrente de hidrogênio difundindo-se através da membrana.

Vapor pode ser usado como um gás de varredura para varrer o segundo gás hidrogênio da membrana. Como citado acima com respeito à primeira corrente de gás hidrogênio, uso de vapor como um gás de varredura
10 e as pressões relativamente elevadas em que o segundo gás de deslocamento pode ser contatado com a membrana possibilitam o uso de membranas menores, uma vez que menos área de contato de membrana é necessário para separar a segunda corrente de gás hidrogênio do segundo gás de deslocamento.

Em outra forma de realização, a segunda corrente de gás
15 hidrogênio e a corrente de dióxido de carbono podem ser separadas do segundo gás de deslocamento contatando-se o segundo gás de deslocamento com um material poroso, seletivo para adsorver os gases de não-hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, em um ou mais vasos de adsorção por
20 oscilação de pressão. O segundo gás de deslocamento é preferivelmente não combinado com o primeiro gás de deslocamento para contato com tal material poroso, para evitar contaminar a corrente de dióxido de carbono com quaisquer hidrocarbonetos presentes no primeiro gás de deslocamento. O material poroso, útil na separação dos gases não-hidrogênio, particularmente
25 dióxido de carbono, do segundo gás de deslocamento, inclui mas não é limitado a uma peneira molecular de carbono, um carbono ativado ou um zeólito. Os vasos de adsorção por oscilação de pressão, incluindo materiais porosos seletivos para adsorver gases não-hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, são comercialmente disponíveis.

O segundo gás de deslocamento é contatado com o material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão em uma pressão sob a qual gases não-hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, são adsorvidos no material poroso. O segundo gás de deslocamento pode ser contatado com o material poroso para produzir a segunda corrente de gás hidrogênio em uma pressão de pelo menos 0,5 MPa, pelo menos 0,75 MPa, pelo menos 1 MPa, pelo menos 1,5 MPa ou pelo menos 2 MPa. Em uma forma de realização, o segundo gás de deslocamento pode ser contatado com o material poroso para produzir a segunda corrente de gás hidrogênio em uma pressão de 0,5 MPa a 20 MPa, de 0,75 MPa a 10 MPa ou de 1 MPa a 5 MPa.

O segundo gás de deslocamento pode ser esfriado a uma temperatura eficaz para condensar qualquer vapor do segundo gás de deslocamento antes de contatar com um material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão. Em uma forma de realização, o segundo gás de deslocamento pode ser esfriado por troca de calor com água/vapor a temperaturas ambientes antes de contatar com o material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão.

No contato do segundo gás de deslocamento com o material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão, o dióxido de carbono é adsorvido no material poroso e o hidrogênio do segundo gás de deslocamento é separado do dióxido de carbono e escoado através do vaso de adsorção por oscilação de pressão, para formar a segunda corrente de gás hidrogênio. O dióxido de carbono pode ser recuperado separando-se o material poroso, no qual o dióxido de carbono é adsorvido do segundo gás de deslocamento, e despressurizando-se o material poroso, liberando dióxido de carbono do material poroso. O material poroso pode ser despressurizado à pressão atmosférica para liberar o dióxido de carbono.

Em uma forma de realização, o segundo gás de deslocamento é contatado com um material poroso seletivo para adsorver gases não-

hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, em dois ou mais vasos de adsorção por oscilação de pressão. O segundo gás de deslocamento pode ser alternativamente contatado com um primeiro material poroso em um primeiro vaso de adsorção por oscilação de pressão, para separar gases não-hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, e hidrogênio do segundo gás de deslocamento e então contatado com um segundo material poroso em um segundo vaso de adsorção por oscilação de pressão, para separar gases não-hidrogênio, particularmente dióxido de carbono, e hidrogênio do segundo gás de deslocamento e pode ser contatado com um terceiro ou mais material poroso em um terceiro ou mais vaso de adsorção por oscilação de pressão em sequência. O material poroso de um ou mais vaso(s) de adsorção por oscilação de pressão pode ser despressurizado para liberar o dióxido de carbono, enquanto o segundo gás de deslocamento é contatado com um diferente material poroso em um diferente vaso de adsorção de oscilação e pressão.

Em outra forma de realização, o segundo gás de deslocamento é esfriado a uma temperatura eficaz para condensar e separa dióxido de carbono do hidrogênio do segundo gás de deslocamento, resultando em uma corrente de dióxido de carbono e uma segunda corrente de gás hidrogênio. Preferivelmente, o segundo gás de deslocamento é esfriado a uma temperatura eficaz para condensar e separar vapor no segundo gás de deslocamento e, subsequentemente, é esfriado a uma temperatura eficaz para condensar e separar dióxido de carbono de hidrogênio. O segundo gás de deslocamento pode ser esfriado a uma temperatura suficientemente baixa para separar a corrente de dióxido de carbono do segundo gás de deslocamento, refrigerando-se o segundo gás de deslocamento.

A segunda corrente de gás hidrogênio, separada do segundo gás de deslocamento, quer por membrana, adsorção por oscilação de pressão ou ajuste de temperatura, preferivelmente tem um teor de hidrogênio, em uma

base seca, de pelo menos 97 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 99 % em mol e muitíssimo preferivelmente pelo menos 99,5 % em mol. Qualquer vapor presente na segunda corrente de gás hidrogênio pode ser removido por esfriamento da segunda corrente de gás hidrogênio a uma temperatura em que o vapor condensa-se e separando-se a segunda corrente de gás hidrogênio da corrente condensada.

A corrente de dióxido de carbono separada do segundo gás de deslocamento, quer por membrana, adsorção por oscilação de pressão ou ajuste de temperatura, preferivelmente tem um teor de dióxido de carbono, em uma base seca, de pelo menos 75 % em mol, preferivelmente pelo menos 80 % em mol e muitíssimo preferivelmente pelo menos 85 % em mol. A corrente de dióxido de carbono, em uma base seca, preferivelmente tem de 0 – 2 % em peso de hidrocarbonetos, mais preferivelmente de 0 – 1 % em mol de hidrocarbonetos e, muitíssimo preferivelmente, de 0 – 0,5 % em mol de hidrocarbonetos.

As primeira e segunda correntes de gás hidrogênio, produzidas pelo processo da presente invenção, podem ser combinadas em uma corrente produto de hidrogênio. A corrente produto de hidrogênio, quando a primeira ou segunda corrente de gás hidrogênio é separada por difusão através de uma membrana, pode requerer compressão para viabilidade comercial.

Em uma forma de realização da invenção, os gases de combustão, descarregados pelo reator de reforma de vapor, podem ser usados para aquecer vapor a uma temperatura acima de 650°C, preferivelmente de 700°C a 1100°C, por troca de calor com o vapor em um trocador de calor. O vapor pode também ser pressurizado a uma pressão de cerca de 1 MPa a 2 MPa. O vapor pressurizado quente pode ser expandido através de uma turbina e a energia gerada na turbina por expansão do vapor pressurizado quente através da turbina pode ser utilizada para comprimir a corrente produto de hidrogênio a uma pressão desejada. Em uma forma de realização, a corrente

produto de hidrogênio pode ser comprimida a uma pressão de cerca de 0,5 MPa a 50 MPa.

Em uma forma de realização do processo da presente invenção, a energia gerada na turbina por expansão da corrente pressurizada quente através da turbina pode também ser utilizada para comprimir o gás exaurido de hidrogênio após dessorção do gás exaurido de hidrogênio de um material poroso seletivo para adsorver gases não-hidrogênio antes de contatar o gás exaurido de hidrogênio com o catalisador de reforma no reator de reforma. Como citado acima, o gás exaurido de hidrogênio dessorvido pode ser comprimido a uma pressão de 0,5 MPa a 60 MPa ou de 1 MPa a 50 MPa.

Em outro aspecto, a invenção é um processo para produzir gás hidrogênio e dióxido de carbono de uma corrente de alimentação contendo pelo menos 30 % em mol de hidrogênio, pelo menos 5 % em mol de dióxido de carbono, um hidrocarboneto, monóxido de carbono e vapor.

Hidrogênio pode ser separado do gás de alimentação para prover uma primeira corrente de gás hidrogênio e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono, vapor, um hidrocarboneto e monóxido de carbono. A primeira corrente de gás hidrogênio pode ser separada contatando-se o gás de alimentação em uma pressão de 0,5 MPa a 60 MPa com um membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio ou contatando-se o gás de alimentação com um material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão. A separação da primeira corrente de gás hidrogênio pela membrana ou por contato com um material poroso em um vaso de adsorção por oscilação de pressão pode ser conduzida como descrito acima com respeito à separação de uma primeira corrente de gás hidrogênio de um primeiro gás de deslocamento.

O gás exaurido de hidrogênio pode ser opcionalmente comprimido a uma pressão de 0,5 MPa a 60 MPa e contatado com um catalisador de reforma a uma temperatura de pelo menos 550°C, para produzir

um gás reformado contendo hidrocarboneto, monóxido de carbono, vapor e, opcionalmente, dióxido de carbono. O gás exaurido de hidrogênio pode ser contatado com um catalisador de reforma de um reator de reforma de vapor em uma temperatura de pelo menos 550°C, como descrito acima com respeito
5 ao contato de um hidrocarboneto vaporizável e vapor com um catalisador de reforma para produzir um primeiro gás de deslocamento. Em uma forma de realização, o gás exaurido de hidrogênio pode ser contatado com um catalisador de reforma em um reator de reforma de vapor, em uma temperatura de pelo menos 650°C ou de 700°C a 1100°C.

10 O gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor pode ser esfriado a uma temperatura de 200°C a 500°C e então contatado com um catalisador de reação de deslocamento de gás de água, para produzir um gás de deslocamento contendo hidrogênio e dióxido de carbono. O gás reformado pode ser esfriado por troca de calor com água/vapor de uma
15 trocador de calor convencional. O gás reformado esfriado pode ser contatado com um catalisador de reação de deslocamento de gás de água em um ou mais reatores de deslocamento de gás de água, como descrito acima com respeito a contatação do segundo gás reformado com um catalisador de deslocamento de gás de água em um ou mais reatores de deslocamento de gás de água.

20 O gás de deslocamento pode ser separado em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono. O gás de deslocamento pode ser separado em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono por contato com uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, por adsorção por oscilação de
25 pressão ou por esfriamento do gás de deslocamento para separar a corrente de dióxido de carbono do gás de deslocamento. O gás de deslocamento pode ser separado em uma segunda corrente de gás hidrogênio e dióxido de carbono por contato com uma membrana, por adsorção por oscilação de pressão, ou por esfriamento para separar a corrente de dióxido de carbono como descrito

acima com respeito à separação de uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono do segundo gás de deslocamento.

As primeira e segunda correntes de gás hidrogênio podem ser combinadas para formar uma corrente produto de hidrogênio. A corrente produto de hidrogênio, se uma ou outra da primeira ou segunda correntes de gás hidrogênio for separada por difusão através de uma membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, pode ser pressurizada. A corrente produto de hidrogênio pode ser pressurizada como descrito acima com respeito à pressurização de uma corrente produto de hidrogênio.

Com referência agora à Fig. 1, um sistema 10 de acordo com a presente invenção é mostrado. Uma linha de alimentação de hidrocarboneto 11 e uma linha de alimentação de água/vapor 13 fornecem condutos para fornecer o hidrocarboneto e água/vapor para reforma e reação de deslocamento, para fornecer as correntes produto de hidrogênio e dióxido de carbono. A linha de alimentação de hidrocarboneto 11 e a linha de alimentação de água/vapor 13 são acopladas em comunicação de gás/fluido com uma primeira linha de alimentação de trocador de calor 15. A primeira linha de alimentação de trocador de calor 15 é acoplada em comunicação de gás/fluido com um primeiro trocador de calor 17. O primeiro trocador de calor 17 é preferivelmente um pré-reformador para aquecer o hidrocarboneto e vapor combinados a temperaturas de pelo menos 550°C. O primeiro trocador de calor 17 é acoplado em comunicação de gás/fluido com uma primeira entrada de alimentação de reator de reforma 21.

O sistema 10 inclui um reator de reforma 23. O reator de reforma de vapor 23 inclui uma fonte de calor 25, que pode ser um dispositivo de combustão que queima combustível e oxigênio ou ar penetrando no reator de reforma 23 através de uma entrada de combustível 27 e uma entrada de oxidante 29, respectivamente. O dispositivo de combustão pode ser usado para controlar a temperatura no reator de reforma de vapor a uma temperatura

de pelo menos 550°C, mais preferivelmente a uma temperatura de 700°C a 1100°C. Muitíssimo preferivelmente, o dispositivo de combustão é um combustor distribuído sem chama.

O reator de reforma de vapor 23 também inclui um catalisador de reforma 31 para realizar uma reação de reforma na presença de um hidrogênio e vapor em uma temperatura de pelo menos 550°C. O catalisador de reforma pode ser qualquer catalisador eficaz para catalisar uma reação de reforma. Catalisadores preferidos são descritos acima com respeito ao processo da presente invenção.

A primeira entrada de alimentação do reator de reforma 21 provê uma entrada para dentro do reator de reforma de vapor 23 para a alimentação de hidrogênio/vapor e é acoplada em comunicação de gás/fluido com um primeiro trajeto de fluxo 33 através do reator 23. O primeiro trajeto de fluxo 33 fica em comunicação de gás/fluido com o catalisador de reforma 31 e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor 25, de modo que a alimentação de hidrocarboneto/vapor pode ser contatada com o catalisador 31, enquanto sendo exposta ao calor da fonte de calor 25, a fim de realizar a reação de reforma de vapor. O primeiro trajeto de fluxo 33 fica em comunicação de gás/fluido com uma primeira saída do reator de reforma 35, através da qual um primeiro gás reformado deixa o reator de reforma 23.

A primeira saída do reator de reforma 35 é acoplada em comunicação de gás/fluido com um trocador de calor para esfriar o primeiro gás reformado deixando o reator de reforma 23. Em uma forma de realização, o trocador de calor é o primeiro trocador de calor 17. Em uma forma de realização preferida, o primeiro gás reformado passa através do primeiro trocador de calor 17 em contracorrente à alimentação de hidrocarboneto/vapor penetrando no primeiro trocador de calor 17 através da primeira linha de alimentação de trocador de calor 15 posicionada de modo que o primeiro gás reformado troque calor com a alimentação de hidrogênio/vapor para esfriar o

primeiro gás reformado e aquecer a alimentação de hidrocarboneto/vapor. Preferivelmente, o primeiro trocador de calor 17 pode esfriar o primeiro gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C e aquecer a alimentação de hidrocarboneto/vapor a uma temperatura de pelo menos 550°C por troca de calor entre o primeiro gás reformado e a alimentação de hidrocarboneto/vapor.

O primeiro trocador de calor 17 é acoplado em comunicação de gás/fluido com um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 através da linha 39. O primeiro gás reformado esfriado pode deixar o primeiro trocador de calor 17 e passar para dentro do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 através da linha 39. O reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 pode conter um catalisador de deslocamento de gás de água 43 que é eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água com constituintes do primeiro gás reformado esfriado a uma temperatura de 200°C a 500°C. O catalisador de deslocamento de gás de água 43 pode ser qualquer catalisador eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água. Catalisadores preferidos são descritos acima com respeito ao processo da presente invenção.

Um trajeto de fluxo de reação de deslocamento 45 passa através do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem acoplado em comunicação de gás/fluido com a linha 39, o catalisador de deslocamento de gás de água 43 e saída de reator de deslocamento de primeira passagem 47. O primeiro gás reformado esfriado pode penetrar no reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 através da linha 39, entrar no trajeto de fluxo de reação de deslocamento e contatar o catalisador de deslocamento de gás de água 43 e sair pela saída do reator de deslocamento de primeira passagem 47 como um primeiro gás de deslocamento.

Opcionalmente, o sistema 10 pode incluir um ou mais reatores

de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicionais, mostrados na Fig. 1 como um reator único, que são acoplados em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 através da saída 47. Se mais do que um reator de deslocamento adicional 49 for utilizado, os reatores de deslocamento adicionais são dispostos em uma série com a saída de um reator de deslocamento precedente acoplado em comunicação fluido-gás com a entrada do próximo reator de deslocamento da série. O um ou mais reatores de deslocamento adicionais 49 pode(m) incluir um catalisador de reação de deslocamento de gás de água que pode ser qualquer catalisador eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água e, preferivelmente, é o mesmo tipo de catalisador usado no reator de deslocamento 41.

Além disso, opcionalmente, o primeiro reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional 49 pode ser acoplado em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 41 através de um trocador de calor de produto de deslocamento 51 acoplado em comunicação de gás/fluido com a saída 47 e cada reator de deslocamento adicional 49 da série de reatores de deslocamento 49, se algum, pode ser acoplado em comunicação de gás/fluido com o próximo reator de deslocamento da série, através de um trocador de calor produto de deslocamento. Um produto de deslocamento deixando o reator de deslocamento 41 através da saída 47 pode passar diretamente para o reator de deslocamento 49 para mais reação de deslocamento ou pode passar através do trocador de calor de deslocamento 51 para esfriar o produto deslocado, em seguida passar para o reator de deslocamento 49 para mais reação de deslocamento, para formar o primeiro gás de deslocamento. Similarmente, um produto de reação de deslocamento deixando um dos reatores de deslocamento de gás de água de primeira passagem 49 pode passar diretamente para o próximo reator de deslocamento 49 da série de reatores de

deslocamento adicionais 49, se algum, ou pode passar através de um trocador de calor de produto de deslocamento 51 primeiro.

A saída 47 do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem, ou saída 53, se um ou mais reatores de deslocamento de gás de água de primeira passagem estiverem presentes, pode ser acoplada em comunicação de gás/fluido com uma unidade de separação de hidrogênio 55. A unidade de separação de hidrogênio 55 inclui meio para separar hidrogênio do primeiro gás de deslocamento para formar uma primeira corrente de gás hidrogênio e uma corrente de gás exaurida de hidrogênio. A unidade de separação de hidrogênio inclui uma saída de gás hidrogênio 57 e uma saída de gás exaurido de hidrogênio 59. O primeiro gás de deslocamento pode entrar na unidade de separação de hidrogênio 55 e uma primeira corrente de gás hidrogênio pode ser separada do primeiro gás de deslocamento e direcionada através da saída de gás hidrogênio 57. O gás exaurido de hidrogênio restante após separação da primeira corrente de gás hidrogênio pode deixar a unidade de gás hidrogênio 55 através da saída de gás exaurido de hidrogênio 59. Em uma forma de realização, a unidade de separação de hidrogênio 55 compreende uma ou mais membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio. Em outra forma de realização, a unidade de separação de hidrogênio 55 compreende um ou mais vasos de adsorção por oscilação de pressão contendo um material poroso seletivo para adsorver gases não-hidrogênio no primeiro gás de deslocamento.

Alternativamente, como mostrado na Fig. 2, em vez de ter-se uma unidade de separação de hidrogênio separada, uma ou mais membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio 61 pode(m) ser localizada(s) dentro do reator de deslocamento de gás de água 41 ou 49, para separar a primeira corrente de gás hidrogênio do primeiro gás de deslocamento. Preferivelmente, como mostrado na Fig. 2, cada membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio 61 é localizada dentro de um segundo

reator de deslocamento de gás de água 49, que é acoplado em comunicação de gás/fluido com o primeiro reator de deslocamento de gás de água 41, através da saída 47, trocador de calor de produto de deslocamento 51 e saída de trocador de calor 63. O segundo reator de deslocamento de gás de água 49
5 inclui um trajeto de fluxo 65 em comunicação de gás/fluido com o segundo catalisador de deslocamento de reator de deslocamento 67 e cada membrana 61.

Cada membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio 61 tem uma saída de hidrogênio 69, através da qual a primeira corrente de gás
10 hidrogênio deixa a membrana e o segundo reator de deslocamento de gás de água 49. Cada membrana 61 é posicionada no reator de deslocamento 49 para permitir comunicação de gás/fluido de hidrogênio no trajeto de fluxo 65 do reator de deslocamento 49 com a saída de hidrogênio 69 através da membrana 61 e para inibir a comunicação de gás/fluido de um gás não hidrogênio com a
15 saída de hidrogênio 69.

A saída 71 do segundo reator de deslocamento 49, contendo uma ou mais membranas 61, é uma saída de gás exaurido de hidrogênio, através da qual um gás exaurido de hidrogênio – derivado por remoção de hidrogênio do primeiro gás de deslocamento por contato do primeiro gás de
20 deslocamento com uma ou mais membranas 61 – pode ser removido do segundo reator de deslocamento 49.

A saída de gás exaurido de hidrogênio 71 do segundo reator de deslocamento 49 ou, com referência novamente à Fig. 1, a saída de gás exaurido de hidrogênio 59 da unidade de separação de hidrogênio 55 é
25 acoplada em comunicação de gás/fluido com o reator de reforma de vapor 23 através de um segundo trocador de calor 73 e uma segunda entrada de alimentação de reforma 75. O segundo trocador de calor 73 é preferivelmente um pré-reformador para aquecer o gás exaurido de hidrogênio a temperaturas de pelo menos 550°C. A saída de gás exaurido de hidrogênio 71 do segundo

reator de deslocamento 49 ou da segunda saída de gás exaurido de hidrogênio 59 da unidade de separação de hidrogênio 55 é acoplada em comunicação de gás/fluido com o segundo trocador de calor 73. O segundo trocador de calor 73 é acoplado em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de
5 alimentação de reator de reforma 75, de modo que o gás exaurido de hidrogênio, aquecido no trocador de calor, é alimentado à segunda entrada de alimentação do reator de reforma 75.

A segunda entrada de alimentação do reator de reforma 75 provê uma entrada para dentro do reação de reforma de vapor 23 para o gás
10 exaurido de hidrogênio e é acoplada em comunicação de gás/fluido com um segundo trajeto de fluxo 77 através do reator 23. O segundo trajeto de fluxo 77 fica em comunicação de gás/fluido com o catalisador de reforma 31 e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor 25, de modo que o gás exaurido de hidrogênio pode ser contatado com o catalisador 31,
15 enquanto sendo exposto a calor da fonte de calor 25, a fim de realizar uma reação de reforma de vapor no gás exaurido de hidrogênio. O segundo trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com a segunda saída do reator de reforma 79, através da qual um segundo gás reformado pode deixar o reator de reforma 23. O segundo trajeto de fluxo 77 é separado e distinto do
20 primeiro trajeto de fluxo 33, de modo que o gás exaurido de hidrogênio e o segundo gás reformado escoando através do segundo trajeto de fluxo 77 não são misturados com a alimentação de hidrocarboneto/vapor e primeiro gás reformado escoando através do primeiro trajeto de fluxo 33.

A segunda saída do reator de reforma é acoplada em
25 comunicação de gás/fluido com um segundo trocador de calor 73, para esfriar o segundo gás reformado deixando o reator de reforma 23. Em uma forma de realização preferida, o segundo gás reformado passa através do segundo trocador de calor 73 em contracorrente à corrente de gás exaurida de hidrogênio penetrando no segundo trocador de calor 73 da saída de gás

exaurido de hidrogênio 71 do segundo reator de deslocamento 49 (vide Fig. 2) ou da saída de gás exaurido de hidrogênio 59 da unidade de separação de hidrogênio 55 (vide Fig. 1), de modo que o segundo gás reformado troca calor com o gás exaurido de hidrogênio para esfriar o segundo gás reformado e para aquecer o gás exaurido de hidrogênio. Preferivelmente, o segundo trocador de calor 73 pode esfriar o segundo gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C e aquecer o gás exaurido de hidrogênio a uma temperatura de pelo menos 550°C por troca de calor entre o segundo gás reformado e o gás exaurido de hidrogênio.

O segundo trocador de calor 73 é acoplado em comunicação de gás/fluido com um reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 através da linha 83. O segundo gás reformado esfriado pode deixar o segundo trocador de calor 73 e passar para dentro do reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 através da linha 83. O reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 pode conter um catalisador de deslocamento de gás de água 85, que é eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água com os constituintes do segundo gás reformado esfriado em uma temperatura de 200°C a 500°C. O catalisador de deslocamento de gás de água 85 pode ser qualquer catalisador eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água. Catalisadores preferidos são descritos acima com respeito ao processo da presente invenção.

Um trajeto de fluxo de reação de deslocamento 87 passa através do reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem 81 acoplado em comunicação de gás/fluido com a linha 83, o catalisador de deslocamento de gás de água 85 e a saída de reator de deslocamento de segunda passagem 89. O segundo gás reformado esfriado pode entrar no reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 através da linha 83, entrar no trajeto de fluxo de reação de deslocamento 87, contatar o catalisador de deslocamento de gás de água 85 e deixar o reator de deslocamento

de segunda passagem 81 como um segundo gás de deslocamento.

Opcionalmente, o sistema 10 pode incluir um ou mais reatores de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional, mostrados na Fig. 1 como um único reator 91, que são acoplados em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 através da saída 89. Se mais do que um reator de deslocamento adicional 91 for utilizado, os reatores de deslocamento adicionais podem ser dispostos em série com a saída de um reator de deslocamento precedente acoplado em comunicação de gás/fluido com a entrada do próximo reator de deslocamento da série. O um ou mais reatores de deslocamento adicionais 91 pode incluir um catalisador de reação de deslocamento de gás de água que pode ser qualquer catalisador eficaz para catalisar uma reação de deslocamento de gás de água e, preferivelmente, é o mesmo tipo de catalisador usado no reator de deslocamento 81.

Além disso, opcionalmente, o primeiro reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional 91 pode ser acoplado em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem 81 através de um trocador de calor de produto de deslocamento 93 acoplado em comunicação de gás/fluido com a saída 89 e cada reator de deslocamento adicional 91 da série de reatores de deslocamento 91, se algum, pode ser acoplado em comunicação de gás/fluido com o próximo reator de deslocamento da série através de um trocador de calor de produto de deslocamento 93. Um produto de deslocamento deixando o reator de deslocamento 81 através da saída 89, pode passar diretamente para o reator de deslocamento 91 para mais reação de deslocamento ou pode passar através do trocador de calor de deslocamento 93 para esfriar o produto de deslocamento então passar o produto de deslocamento esfriado para o reator de deslocamento 91 para mais reação de deslocamento, para formar o segundo gás de deslocamento. Similarmente, um produto de reação de deslocamento deixando um dos reatores de deslocamento de segunda passagem adicionais

91 pode passar diretamente para o próximo reator de deslocamento 91 da série de reatores de deslocamento adicionais 91, se algum, ou pode passar através de um trocador de calor de produto de deslocamento 93 primeiro.

A saída 89 do reator de deslocamento de segunda passagem 81, ou a saída 95 se um ou mais reatores de deslocamento de gás de água de segunda passagem 91 estiver(em) presente(s), pode se acoplada em comunicação de gás/fluido a um separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97. Em uma forma de realização, a saída 89 ou saída 95 pode ser acoplada em comunicação de gás/fluido com o separador de hidrogênio/dióxido de carbono através do trocador de calor 100, onde o trocador de calor 100 pode esfriar o segundo gás de deslocamento para condensar e separar vapor do segundo gás de deslocamento. O separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 inclui meios para separar o segundo gás de deslocamento em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono. O separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 inclui uma saída de gás hidrogênio 99 e uma saída de dióxido de carbono 101. O segundo gás de deslocamento pode penetrar no separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 e uma segunda corrente de gás hidrogênio pode ser separada do segundo gás de deslocamento e direcionada através da saída de gás hidrogênio 99, enquanto uma corrente de dióxido de carbono pode ser separada do segundo gás de deslocamento e direcionada através da saída de dióxido de carbono 101.

Em uma forma de realização, o separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 compreende uma ou mais membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio. Membranas eficazes para uso no separador de hidrogênio/dióxido de carbono são descritas acima com respeito ao processo da presente invenção.

Em outra forma de realização, o separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 compreende um ou mais vasos de adsorção por oscilação de pressão contendo ou material poroso seletivo para adsorver

dióxido de carbono e outros gases não-hidrogênio do segundo gás de deslocamento. Materiais porosos seletivos para adsorver gases não-hidrogênio úteis em um vaso de adsorção por oscilação de pressão são descritos acima com respeito ao processo da presente invenção.

5 Em ainda outra forma de realização, o separador de hidrogênio/dióxido de carbono 97 compreende um trocador de calor eficaz para refrigerar o segundo gás de deslocamento a uma temperatura em que dióxido de carbono separa-se do segundo gás de deslocamento.

 Alternativamente, como mostrado na Fig. 3, em vez de ter-se
10 um separador de hidrogênio/dióxido de carbono, uma ou mais membranas seletivas de hidrogênio, permeáveis a hidrogênio 103 podem ser localizadas dentro do reator de deslocamento de gás de água 81 ou 91, para separar a segunda corrente de gás hidrogênio do segundo gás de deslocamento. Preferivelmente, como mostrado na Fig. 3, cada membrana seletiva a
15 hidrogênio permeável a hidrogênio é localizada dentro de um segundo reator de deslocamento de gás de água 91, que é acoplado em comunicação de gás/fluido com o primeiro reator de deslocamento de gás de água 81, através da saída 89, o trocador de calor do produto de deslocamento 93 e a saída do trocador de calor 105. O segundo reator de deslocamento de gás de água 91 inclui
20 um trajeto de fluxo 107 em comunicação de gás/fluido com o segundo catalisador de deslocamento do reator de deslocamento 109 e cada membrana 103.

 Cada membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio 103 tem uma saída de hidrogênio 111, através da qual a segunda corrente de gás hidrogênio pode sair da membrana 103 e o segundo reator de
25 deslocamento de gás de água 91. Cada membrana 103 é posicionada no reator de deslocamento 91, para permitir comunicação de gás/fluido de hidrogênio do trajeto de fluxo 107 no reator de deslocamento 91 com a saída de hidrogênio 111 através da membrana 103 e para inibir a comunicação de gás/fluido de dióxido de carbono e outros gases não-hidrogênio do segundo

gás de deslocamento com a saída de hidrogênio 111.

A saída 113 do segundo reator de deslocamento 91, incluindo uma ou mais membranas 103, é uma saída de dióxido de carbono, através da qual uma corrente de dióxido de carbono pode ser removida do reator de deslocamento 91.

EXEMPLO 1

Uma simulação de computador ASPEN PLUS® foi realizada para demonstrar o efeito do processo e sistema da presente invenção na conversão de uma alimentação de hidrocarboneto gasoso/vapor em hidrogênio e dióxido de carbono. O processo pode ser modelado por uma simulação de computador ASPEN PLUS®, uma vez que o conteúdo da corrente produto das correntes do processo pode ser precisamente predito, com base na temperatura, pressão (taxas de fluxo), constantes de equilíbrio termodinâmico e composição da corrente de alimentação do processo.

A simulação do processo foi realizada em uma pressão de 3,04 MPa (30 atm) do princípio ao fim. O perfil do teor molecular de uma corrente de alimentação inicial para a simulação foi baseado em um perfil molecular de gás natural típico. O teor de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e vapor das correntes do processo foi terminado em um processo de acordo com a presente invenção. Nitrogênio e metanol estavam presentes em quantidades insignificantes nas correntes do processo e, portanto, o teor de nitrogênio e teor de etanol não foram rastreados. O conteúdo de base seca das correntes do processo é mostrado em parênteses.

Uma alimentação de gás natural, aquecida a 415 °C, foi alimentada a um pré-reformador. A alimentação de gás natural tinha o seguinte teor em % em mol em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca): metano – 22,4% (91,2%), dióxido de carbono – 0,1% (0,4%); monóxido de carbono – 0,0% (0,0%); hidrogênio – 0,4% (2%); e vapor 75,4%. A alimentação de gás natural foi aquecida no pré-reformador por troca

de calor com um primeiro gás reformado deixando um reformador de vapor para formar uma alimentação para o reformador de vapor tendo um teor de alimentação (% em mol) de metano – 18,4% (46,1%), dióxido de carbono – 4,2 % (10,6%); monóxido de carbono – 0,4% (0,9%); hidrogênio – 16,7% (41,9%) e vapor 60,1% em uma temperatura de 567 °C. O aumento de dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio junto com a diminuição de metano e vapor mostrou que alguma reforma de vapor e reações de deslocamento de gás de água ocorreram no pré-reformador.

A alimentação do pré-reformador para o reformador de vapor foi reformada por vapor através de um catalisador de reforma, para produzir um primeiro gás reformado. O primeiro gás reformado tinha uma temperatura de 850°C. O primeiro gás reformado tinha o seguinte teor em % em mol em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca): metano – 4,3% (6,6%), dióxido de carbono – 5,7% (8,8%); monóxido de carbono – 8,2% (12,7%); hidrogênio – 46,5% (71,7%); e vapor 35,1%. O primeiro gás reformado foi então esfriado a uma temperatura de 391 °C por troca de calor com a alimentação de gás natural no pré-reformador e por esfriamento adicional em um trocador de calor adicional, após ser esfriado no pré-reformador.

O primeiro gás reformado esfriado foi alimentado a um primeiro reator de deslocamento, onde o primeiro gás reformado foi reagido por deslocamento de gás de água através de um catalisador de deslocamento, para produzir um primeiro gás de deslocamento. O primeiro gás de deslocamento tinha uma temperatura de 450°C, visto que a reação era ligeiramente exotérmica.. O primeiro gás de deslocamento tinha o seguinte teor em % em mol em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca): metano – 4,3% (6,0%), dióxido de carbono – 11,3% (16,0%); monóxido de carbono – 2,7% (3,8%); hidrogênio – 52,2% (74,0%); e vapor 29,5%.

O primeiro gás de deslocamento foi então alimentado a uma primeira membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, para

separar hidrogênio do primeiro gás de deslocamento. A temperatura do primeiro gás de deslocamento contatado com a primeira membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio era de 450°C e a pressão do primeiro gás de deslocamento em contato com a membrana era de 3,04 MPa (30 atm). Um gás de varredura de vapor foi usado para varrer o gás hidrogênio permeando a membrana a 0,45 MPa (4,5 atm), para aumentar o fluxo de hidrogênio através da membrana. O separador de membrana foi também guarnecido com catalisador de deslocamento de gás de água no lado do retido, para aumentar a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono, enquanto o hidrogênio era separado. A primeira corrente de gás hidrogênio permeando através da membrana tinha um teor de hidrogênio (% em mol) de 100%. O gás exaurido de hidrogênio de que o hidrogênio foi separado tinha o seguinte teor em % em peso em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca): metano – 9,1% (21,5%), dióxido de carbono – 29,6% (69,5%); monóxido de carbono – 0,2% (0,5%); hidrogênio – 0,4% (2%); e vapor 75,4%. De considerável interesse, o teor de metano do gás exaurido de hidrogênio era significativo (21,5 % em mol em uma base seca).

O gás exaurido de hidrogênio foi então alimentado a um segundo trocador de calor/pré-reformador, onde o gás exaurido de hidrogênio foi aquecido por troca de calor com um segundo gás reformado deixando o reformador de vapor para formar uma alimentação para o reformador de vapor tendo um teor de alimentação em % em mol em uma base úmida (% em mol) de metano – 7,5% (16,3%), dióxido de carbono – 29,0 % (63,2%); monóxido de carbono – 1,3% (2,8%); hidrogênio – 7,8% (17,0%); e vapor 54,1% em uma temperatura de 567 °C. O gás exaurido de hidrogênio aquecido foi então alimentado ao reformador de vapor para reforma de vapor através do catalisador de reforma, onde a corrente de alimentação do gás exaurido de hidrogênio aquecido e seu produto reformado, o segundo gás reformado, foram mantidos separados da corrente de alimentação de gás natural e do primeiro gás reformado do reator de reforma de vapor.

O segundo gás reformado tinha uma temperatura de 850°C e tinha um teor em % em mol em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca) de metano – 0,4% (0,8%), dióxido de carbono – 21,6% (34,4%); monóxido de carbono – 11,2% (20,4%); hidrogênio – 21,3% (39,0%); e vapor 45,2%. O segundo gás reformado foi então esfriado a uma temperatura de 373 °C por troca de calor em um segundo trocador de calor/pré-reformador, com o gás exaurido de hidrogênio saindo da primeira membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio, e por esfriamento adicional em um trocador de calor adicional, após ser esfriado no pré-reformador.

O segundo gás reformado esfriado foi alimentado a um segundo reator de deslocamento, onde o segundo gás reformado foi reagido por deslocamento de gás de água através de um catalisador de deslocamento, para produzir um segundo gás de deslocamento. O segundo gás de deslocamento tinha uma temperatura de 450°C, visto que a reação era ligeiramente exotérmica. O segundo gás de deslocamento tinha o seguinte teor em % em mol em uma base úmida (ou % em mol em uma base seca): metano – 0,4% (0,7%), dióxido de carbono – 29,6% (47,1%); monóxido de carbono – 3,1% (5,0%); hidrogênio – 29,4% (46,8%); e vapor 37,2%.

O segundo gás de deslocamento foi então alimentado a uma segunda membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio para separar uma corrente de hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono do segundo gás de deslocamento. A temperatura do segundo gás de deslocamento contatado com a segunda membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio era de 450°C e a pressão do segundo gás de deslocamento em contato com a membrana era de 3,04 MPa (30 atm). Um gás de varredura de vapor foi usado para varrer o gás hidrogênio permeando a membrana a 0,45 MPa (4,5 atm) para aumentar o fluxo de hidrogênio através da membrana. O separador de membrana foi também guarnecido com catalisador de deslocamento de gás de água no lado do retido, para aumentar a conversão de

monóxido de carbono em dióxido de carbono, enquanto o hidrogênio é separado. A corrente de gás hidrogênio permeando através da segunda membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio tinha um teor de hidrogênio (% em mol) de 100%. A corrente de dióxido de carbono de que o

5 hidrogênio foi separado tinha o seguinte teor (% em mol): metano – 0,6% (1,2%), dióxido de carbono – 46,2% (90,6%); monóxido de carbono – 0,4% (0,8%); hidrogênio – 3,3% (6,5%); e vapor 48,9%. A corrente de dióxido de carbono foi então passada através de uma série de trocadores de calor para

10 esfriar a corrente de dióxido de carbono a uma temperatura de 25 °C e condensar e separar vapor da corrente de dióxido de carbono. A corrente de dióxido de carbono resultante tinha o seguinte teor (% em mol): metano – 1,2 %; dióxido de carbono – 90,6%; monóxido de carbono – 0,9%; e hidrogênio – 6,5%. A corrente de dióxido de carbono continha substancialmente menos metano (1,2 % em mol) do que o gás exaurido de hidrogênio (21,4 % em mol), em comparação com a

15 corrente de gás exaurida de hidrogênio, produzida após uma sequência de reforma/deslocamento/separação de hidrogênio.

A Tabela 1 e Tabela 2 são providas abaixo para mostrar os efeitos de cada etapa sobre o teor das correntes processadas.

Tabela 1

20

Teor da corrente de processo – base úmida

	CH ₄ (% mol)	CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	H ₂ (% mol)	H ₂ O (vapor) (% mol)
Alimentação de gás natural	22,4	0,1	0	0,4	75,4
1º. Pré-reformador	18,4	4,2	0,4	16,7	60,1
1ª. Saída Reformador de Vapor (1º. gás reformado)	4,3	5,7	8,2	46,5	35,1
1ª. saída reator deslocamento (1º. gás de deslocamento)	4,3	11,3	2,7	52,2	29,5
1ª. membrana H ₂					
- 1ª. corrente gás H ₂	0	0	0	100	0
- Gás exaurido hidrogênio	9,1	29,6	0,2	3,3	57,4
2º. Pré-reformador	7,5	29,0	1,3	7,8	
2ª. saída reformada vapor (2º. gás do reformador)	0,4	21,6	11,2	21,3	45,2
2ª. saída do reator de deslocamento (2º. gás deslocamento)	0,4	29,6	3,1	29,4	37,2
2ª. membrana H ₂					
- 2º. gás H ₂	0	0	0	100	0
- gás CO ₂	0,6	46,2	0,4	3,3	48,9

Tabela 2**Teor da corrente de Processo – base seca**

	CH ₄ (% mol)	CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	H ₂ (% mol)
Alimentação de gás natural	91,2	0,4	0	2,0
1º. Pré-reformador	46,1	10,6	0,9	41,9
1ª. Saída do Reformador de Vapor (1º. gás reformado)	6,6	8,8	12,7	71,7
1ª. saída do reator de deslocamento (1º. gás de deslocamento)	6,0	16,0	3,8	74,0
1ª. membrana H ₂				
- 1ª. corrente gás H ₂	0	0	0	100
- Gás exaurido de hidrogênio	21,5	69,5	2,8	7,8
2º. Pré-reformador	16,3	63,2	2,8	17,0
2ª. saída reformada de vapor (2º. gás reformado)	0,8	39,4	20,4	39,0
2ª. Saída do reator de deslocamento (2º. gás deslocamento)	0,7	47,1	5,0	46,8
2ª. membrana H ₂				
- 2º. gás H ₂	0	0	0	100
- gás CO ₂	1,2	90,6	0,8	6,5

As Tabelas 1 e 2 mostram que o processo da invenção produz uma ou mais correntes de hidrogênio consistindo substancialmente de todo o hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono consistindo principalmente de dióxido de carbono de uma corrente de gás natural e vapor, onde os hidrocarbonetos (metano) da corrente de gás natural são quase inteiramente convertidos em não-hidrocarbonetos, tais como hidrogênio e dióxido de carbono.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir hidrogênio e dióxido de carbono a partir de um gás contendo hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender:

5 (a) contatar vapor, um hidrocarboneto e um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, dito hidrocarboneto sendo vaporizável em dita temperatura, para produzir um primeiro gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono, vapor e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado.

10 (b) esfriar o primeiro gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C;

 (c) contatar o primeiro gás reformado esfriado com um catalisador de deslocamento de gás de água, para produzir um primeiro gás de deslocamento contendo hidrogênio, dióxido de carbono, vapor e pelo menos
15 um hidrocarboneto vaporizado;

 (d) separar hidrogênio do primeiro gás de deslocamento para produzir uma primeira corrente de gás hidrogênio e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono, vapor e pelo menos um hidrocarboneto vaporizado;

20 (e) contatar o gás exaurido de hidrogênio com um catalisador de reforma em um a temperatura de pelo menos 550°C, para produzir um segundo gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor;

 (f) esfriar o segundo gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C;

25 (g) contatar o segundo gás reformado esfriado com um catalisador de reação de deslocamento de gás de água, para produzir um segundo gás de deslocamento contendo hidrogênio e dióxido de carbono;

 (h) separar o segundo gás de deslocamento em uma segunda corrente de gás hidrogênio e corrente de dióxido de carbono.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do gás exaurido de hidrogênio ser contatado com um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, na ausência de quaisquer hidrocarbonetos vaporizados, exceto hidrocarbonetos presentes no gás exaurido de hidrogênio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato da corrente de dióxido de carbono conter pelo menos 75 % em mol, pelo menos 80 % em mol ou pelo menos 85 % em mol de dióxido de carbono.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou qualquer uma das reivindicações 2 – 3, caracterizado pelo fato da corrente de dióxido de carbono conter no máximo 5 % em mol, no máximo 3 % em mol ou no máximo 1 % em mol de hidrocarbonetos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou qualquer uma das reivindicações 2 – 4, caracterizado pelo fato das primeira e segunda correntes de gás hidrogênio conter cada uma pelo menos 97 % em mol de hidrogênio, pelo menos 99 % em mol de hidrogênio ou pelo menos 99,5 % em mol de hidrogênio, respectivamente.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou qualquer uma das reivindicações 2 – 5, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de combinar as primeira e segunda correntes de gás hidrogênio para formar uma corrente produto de hidrogênio.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou qualquer uma das reivindicações 2 – 6, caracterizado pelo fato de, antes de separar a primeira corrente de gás hidrogênio do primeiro gás de deslocamento, o primeiro gás de deslocamento é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em uma temperatura de pelo menos 200°C e abaixo da temperatura em que o primeiro gás reformado é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou qualquer uma das reivindicações 2 – 7, caracterizado pelo fato de, antes de separar a segunda corrente de gás hidrogênio e dióxido de carbono do segundo gás de deslocamento, o segundo gás de deslocamento é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em uma temperatura de pelo menos 200°C e abaixo da temperatura em que o segundo gás reformado é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou qualquer uma das reivindicações 2 – 8, caracterizado pelo fato ainda a etapa de separar água do segundo gás de deslocamento, antes de separar o segundo gás de deslocamento da segunda corrente de gás hidrogênio e da corrente de dióxido de carbono, em que dito segundo gás de deslocamento ainda compreende vapor além de hidrogênio e dióxido de carbono, e dito segundo gás de deslocamento é esfriado a uma temperatura em que dito vapor condensa-se em água.

10. Processo para produzir hidrogênio e dióxido de carbono a partir de um gás contendo hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender:

separar hidrogênio de um gás contendo pelo menos 30 % em mol de hidrogênio, pelo menos 5 % em mol de dióxido de carbono, um hidrocarboneto, monóxido de carbono e vapor, para prover uma primeira corrente de gás hidrogênio e um gás exaurido de hidrogênio contendo dióxido de carbono, vapor, um hidrocarboneto e monóxido de carbono.

contatar o gás exaurido de hidrogênio com um catalisador de reforma a uma temperatura de pelo menos 550°C, para produzir um gás reformado contendo hidrogênio, monóxido de carbono e vapor;

esfriar o gás reformado a uma temperatura de 200°C a 500°C;

contatar o gás reformado esfriado com um catalisador de reação de deslocamento de gás de água, para produzir um gás de

deslocamento contendo hidrogênio e dióxido de carbono;

separar o gás de deslocamento em uma segunda corrente de gás hidrogênio e uma corrente de dióxido de carbono.

5 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato do gás exaurido de hidrogênio ser contatado com um catalisador de reforma em uma temperatura de pelo menos 550°C, na ausência de quaisquer hidrocarbonetos vaporizados, exceto os hidrocarbonetos presentes no gás exaurido de hidrogênio.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato da corrente de dióxido de carbono conter pelo menos 75 % em mol, pelo menos 80 % em mol ou pelo menos 85 % em mol de dióxido de carbono.

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou qualquer uma das reivindicações 11 – 12, caracterizado pelo fato da corrente de dióxido de carbono conter no máximo 5 % em mol, no máximo 3 % em mol ou no máximo 1 % em mol de hidrocarbonetos.

20 14. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou qualquer uma das reivindicações 11 – 13, caracterizado pelo fato da corrente de gás hidrogênio conter pelo menos 97 % em mol de hidrogênio, pelo menos 99 % em mol de hidrogênio ou pelo menos 99,5 % em mol de hidrogênio.

25 15. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou qualquer uma das reivindicações 11 – 14, caracterizado pelo fato de, antes de separar a corrente de gás hidrogênio e dióxido de carbono do gás de deslocamento, o gás de deslocamento é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água em uma temperatura de pelo menos 200°C e abaixo da temperatura em que o gás reformado é contatado com um catalisador de deslocamento de gás de água.

16. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou qualquer uma das reivindicações 11 – 15, caracterizado pelo fato de compreender ainda

a etapa de separar água do gás de deslocamento antes de separar o gás de deslocamento em corrente de gás hidrogênio e corrente de dióxido de carbono, em que dito gás de deslocamento compreende ainda vapor além de hidrogênio e dióxido de carbono e dito gás de deslocamento é esfriado a uma temperatura em que dito vapor se condensa em água.

17. Sistema para produzir hidrogênio e dióxido de carbono a partir de um gás contendo hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender:

um reator de reforma;

primeiro e segundo trocadores de calor;

um primeiro reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem; e

uma unidade de separação de gás hidrogênio;

em que

(a) o reator de reforma tem primeira e segunda entradas de alimentação, primeiro e segundo trajetos de fluxo, primeira e segunda saídas de reator de reforma, pelo menos um catalisador de reforma e uma fonte de calor; em que

(1) a primeira entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trajeto de fluxo;

(2) o primeiro trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a primeira saída do reator de reforma e fica em comunicação de transferência com a fonte de calor;

(3) a segunda entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o segundo trajeto de fluxo; e

(4) o segundo trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a segunda saída do reator de reforma e fica em comunicação de transferência de calor com a

fonte de calor;

(b) a primeira saída de reator de reforma do reator de reforma fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trocador de calor;

5 (c) o primeiro trocador de calor fica em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

(d) opcionalmente, um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

10 (e) o primeiro reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de gás hidrogênio ou, se um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem adicional estiver presente no sistema, o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de
15 gás/fluido com a unidade de separação de gás hidrogênio; e

(f) a unidade de separação de hidrogênio tem uma saída de gás hidrogênio e uma saída de gás exaurido de hidrogênio, em que a saída de gás exaurido de hidrogênio da unidade de separação de hidrogênio fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator
20 de reforma, através do segundo trocador de calor.

18. Sistema de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

um reator de deslocamento de gás de água de segunda
passagem; e

25 uma unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono;
em que,

(a) a segunda saída do reator de reforma do reator de reforma fica em comunicação de gás/fluido com o segundo meio de troca de calor;

(b) o segundo meio de troca de calor fica em comunicação de

gás/fluido com o segundo reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem.

(d) opcionalmente, um reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional fica em comunicação de gás/fluido com o reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem;

(e) o reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono ou, se um reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional estiver presente no sistema, o reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono.

19. Sistema de acordo com a reivindicação 17 ou reivindicação 18, caracterizado pelo fato da unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono compreender uma membrana de separação de gás hidrogênio que é permeável a hidrogênio e seletiva a hidrogênio.

20. Sistema de acordo com a reivindicação 17 ou reivindicação 18, caracterizado pelo fato da unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono compreender um aparelho de adsorção por oscilação de pressão.

21. Sistema para produzir hidrogênio e dióxido de carbono a partir de um gás contendo hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender:

um reator de reforma;

primeiro e segundo trocadores de calor;

um reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem; e

um segundo reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem, tendo uma entrada, uma saída de gás exaurido de hidrogênio e contendo uma membrana de separação de gás hidrogênio que é

permeável a hidrogênio e seletiva a hidrogênio e que tem uma saída de gás hidrogênio;

em que

5 (a) o reator de reforma tem primeira e segunda entradas de alimentação, primeiro e segundo trajetos de fluxo, primeira e segunda saídas de reator de reforma, pelo menos um catalisador de reforma e uma fonte de calor; em que

(1) a primeira entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trajeto de fluxo;

10 (2) o primeiro trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a primeira saída do reator de reforma e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor;

15 (3) a segunda entrada de alimentação fica em comunicação de gás/fluido com o segundo trajeto de fluxo; e

(4) o segundo trajeto de fluxo fica em comunicação de gás/fluido com pelo menos um catalisador de reforma e a segunda saída do reator de reforma, e fica em comunicação de transferência de calor com a fonte de calor;

20 (b) a primeira saída do reator de reforma fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro trocador de calor;

(c) o primeiro trocador de calor fica em comunicação de gás/fluido com o primeiro reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

25 (d) o reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a entrada do segundo reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem;

(e) a membrana seletiva a hidrogênio permeável a hidrogênio fica localizada no segundo reator de deslocamento de gás de água de primeira

passagem, para permitir comunicação de gás/fluido de hidrogênio do segundo reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem com a saída de hidrogênio da membrana e para inibir comunicação de gás/fluido de um gás não hidrogênio com a saída de hidrogênio.

- 5 (f) a saída de gás exaurido de hidrogênio do segundo reator de deslocamento de gás de água de primeira passagem fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma, onde a saída de gás exaurido de hidrogênio fica em comunicação de gás/fluido com a segunda entrada de alimentação do reator de reforma através do segundo
10 trocador de calor.

22. Sistema de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

- um reator de deslocamento de gás de água de segunda
passagem; e
15 uma unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono;
em que,
a) a segunda saída do reator de reforma do reator de reforma
fica em comunicação de gás/fluido com o segundo meio de troca de calor;
(b) o segundo meio de troca de calor fica em comunicação de
20 gás/fluido com o segundo reator de deslocamento de gás de água de segunda
passagem;
(d) opcionalmente, um reator de deslocamento de gás de água
de segunda passagem adicional fica em comunicação de gás/fluido com o
reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem;
25 (e) o reator de deslocamento de gás de água de segunda
passagem fica em comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de
hidrogênio-dióxido de carbono ou, se um reator de deslocamento de gás de
água de segunda passagem adicional estiver presente no sistema, o reator de
deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional fica em

comunicação de gás/fluido com a unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono.

23. Sistema de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato da unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono compreender uma membrana de separação de gás hidrogênio, que é permeável a hidrogênio e seletiva a hidrogênio.

24. Sistema de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato da membrana de separação de gás hidrogênio ser localizada dentro do reator de deslocamento de gás de água de segunda passagem adicional.

25. Sistema de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato da unidade de separação de hidrogênio-dióxido de carbono compreender um aparelho de adsorção por oscilação de pressão.

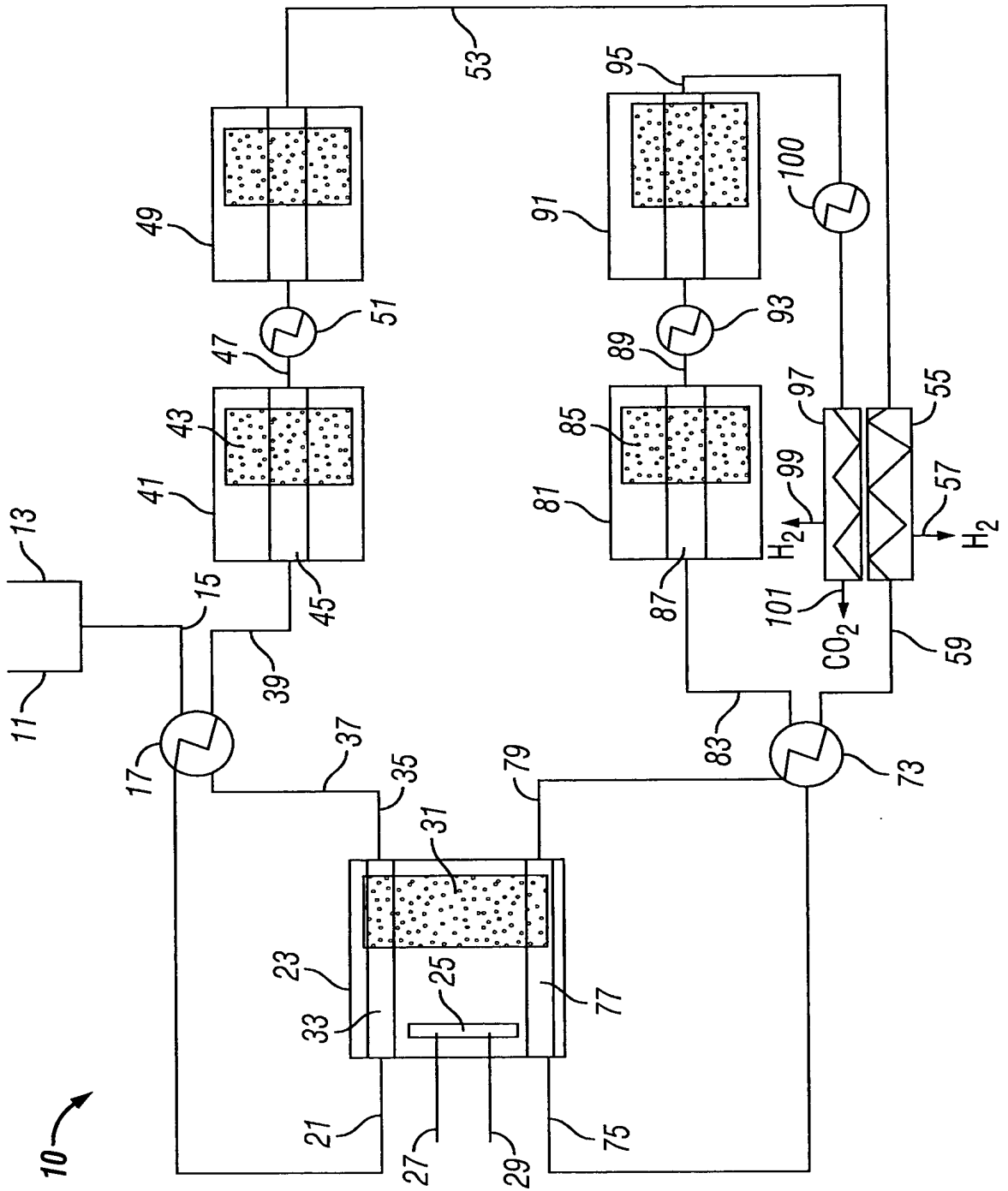
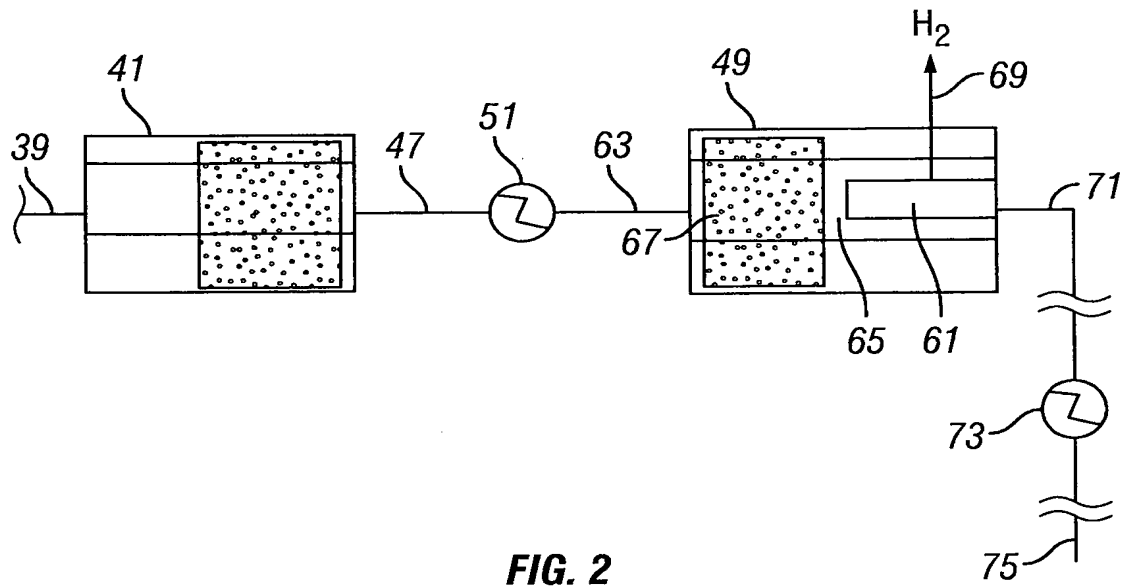
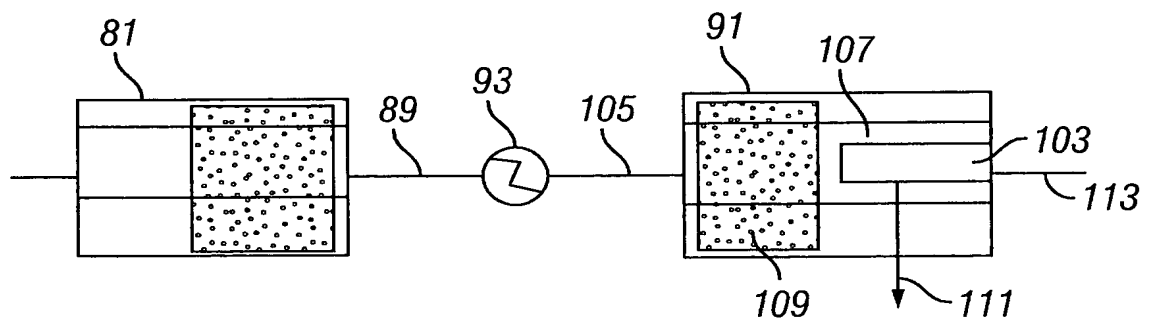


FIG. 1

**FIG. 2****FIG. 3**

RESUMO

“PROCESSO E SISTEMA PARA PRODUZIR HIDROGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE UM GÁS CONTENDO HIDROCARBONETO”

5 Um processo e um sistema são providos para produzir e separar hidrogênio e dióxido de carbono de um hidrocarboneto e vapor. Um hidrocarboneto e vapor são reformados por vapor e o gás reformado é reagido por deslocamento para produzir um gás de deslocamento. O hidrogênio é removido do gás de deslocamento e o gás exaurido de hidrogênio é reformado
10 e reagido por deslocamento para produzir mais hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio e dióxido de carbono são então separados.