

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 672**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/38** (2006.01)  
**B01J 15/00** (2006.01)  
**B01J 19/24** (2006.01)  
**B01D 53/047** (2006.01)  
**C01B 3/40** (2006.01)  
**C01B 3/50** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2019** **PCT/EP2019/062420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2019** **WO19228796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2019** **E 19723428 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2023** **EP 3802413**

54 Título: **Producción de hidrógeno por reformado de metano con vapor**

30 Prioridad:

**31.05.2018 DK PA201800249**  
**31.05.2018 EP 18175366**  
**25.09.2018 DK PA201800636**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORTENSEN, PETER MØLGAARD;**  
**AASBERG-PETERSEN, KIM y**  
**KLEIN, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 951 672 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Producción de hidrógeno por reformado de metano con vapor

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención tiene la intención de indicar una planta de hidrógeno y a un proceso para producir hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos. La invención se refiere particularmente a una planta de hidrógeno y un proceso para producir hidrógeno, donde el calor para el reformado del metano con vapor se proporciona mediante calentamiento por resistencia.

**Antecedentes**

- 10 Las reacciones de reformado con vapor a menudo se ven desafiadas por como de eficiente se puede transferir el calor a la zona reactiva del lecho de catalizador dentro de una unidad reactor. La transferencia de calor convencional mediante convección, conducción y/o calentamiento por radiación puede ser lenta y, a menudo, encontrará una gran resistencia en muchas configuraciones. Este desafío se puede ilustrar con el reformador tubular en una planta de reformado con vapor, que en la práctica se puede considerar como un gran intercambiador de calor con la transferencia de calor como la etapa limitante de la velocidad. La temperatura en la parte más interna de los tubos del reformador tubular es algo más baja que la temperatura en el exterior de los tubos debido a la velocidad de transferencia de calor a través de las paredes del tubo y al catalizador dentro de los tubos, así como debido a la naturaleza endotérmica de la reacción de reformado con vapor.

- 20 Una forma de suministrar calor dentro del catalizador en lugar de fuera de los tubos que alojan el catalizador es por medio de calentamiento por resistencia eléctrica. El Documento de Patente de Número DE102013226126 describe un proceso para el reformado alotérmico de metano con recuperación de energía física, en donde el metano se reforma por medio de dióxido de carbono a gas de síntesis que consiste en monóxido de carbono e hidrógeno. Los gases iniciales  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  se introducen en un reactor de lecho fijo que consiste en partículas eléctricamente conductoras y catalíticas, que se calienta eléctricamente a temperaturas de aproximadamente 1.000 K. La conversión de los gases reactivos y la generación de calor del gas de síntesis generado tienen lugar en el reactor de lecho fijo.

- 25 Es un objeto de la invención proporcionar una configuración alternativa de una planta para la producción de hidrógeno.

También es un objeto de la invención proporcionar una planta de hidrógeno con un sistema reactor de reformado con catalizadores y suministro de calor integrados.

- 30 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un proceso para producir hidrógeno mediante reformado con vapor en donde el consumo total de energía se reduce en comparación con un sistema con un reactor calentado externamente, tal como un reformador de metano con vapor (SMR, por sus siglas en inglés) de llama lateral o superior. que es la referencia para el reformado con vapor a escala industrial. Al usar calentamiento eléctrico, se evita el gas de combustión a alta temperatura del SMR por llama y, por lo tanto, se necesita menos energía en la sección de reformado del reactor calentado eléctricamente.

- 35 Es otro objeto de la invención proporcionar una planta de hidrógeno y un proceso para producir gas hidrógeno mediante reformado con vapor en donde la cantidad de catalizador y el tamaño del sistema reactor de reformado de la planta de hidrógeno se reducen en comparación con un SMR. También es un objeto de la invención proporcionar la posibilidad de adaptar y, por lo tanto, reducir la cantidad de material catalíticamente activo dentro de una planta de hidrógeno, manteniendo al mismo tiempo un frente de reacción controlado de la reacción de reformado con vapor.

- 40 También es un objeto de la invención proporcionar una configuración de una planta y un proceso para la producción de hidrógeno a alta presión donde se reducen considerablemente los requisitos de compresión aguas abajo de la unidad de reformado de metano con vapor.

- 45 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar un proceso para la producción de hidrógeno mediante el uso de una planta de hidrógeno, en donde la salida de gas hidrógeno procedente de la planta de hidrógeno tiene una temperatura relativamente alta y una presión relativamente alta. En particular, es deseable que la temperatura del gas producto procedente de un sistema reactor de reformado de la planta de hidrógeno sea entre aproximadamente 900°C y 1.100°C o incluso hasta 1.300°C, y que la presión del gas producto que sale de un sistema reactor de reformado de la planta de hidrógeno sea entre aproximadamente de 3 MPa (30 bar) y aproximadamente de 20 MPa (200 bar). La invención servirá para el control preciso de la temperatura de un gas producto que sale del sistema reactor de reformado. Una ventaja de la invención es que la emisión global de dióxido de carbono y de otras emisiones perjudiciales para el clima se pueden reducir considerablemente, en particular si la energía usada en el sistema reactor de reformado y posiblemente en otras unidades de la planta de hidrógeno proviene de fuentes de energía renovables.
- 50

## Sumario de la invención

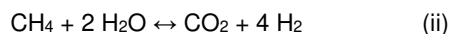
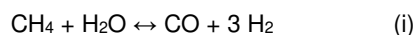
Las realizaciones de la invención generalmente se refieren a una planta de hidrógeno para producir hidrógeno, donde la planta de hidrógeno comprende un sistema reactor de reformado que comprende un primer lecho de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, donde el material catalíticamente activo se dispone para catalizar el reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos, una carcasa de presión que aloja el primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión, y al menos dos conductores conectados eléctricamente al material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica situada en el exterior la carcasa de presión, en donde la fuente de alimentación eléctrica se dimensiona para calentar al menos parte del primer lecho de catalizador a una temperatura de al menos 500°C al hacer pasar una corriente eléctrica a través del material eléctricamente conductor, en donde la carcasa de presión tiene una presión de diseño de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), preferentemente entre 3 y 20 MPa (30 y 200 bar), más preferentemente entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar). La planta de hidrógeno comprende además una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua aguas abajo del sistema reactor de reformado y una unidad de separación de gases aguas abajo de la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua. En los casos donde la carcasa de presión tenga una presión de diseño entre 3 y 20 MPa (30 y 200 bar), tal como entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar), tal como por ejemplo 3 MPa (30 bar), 5 MPa (50 bar), 8 MPa (80 bar), 10 MPa (100 bar), 12 MPa (120 bar) o 15 MPa (150 bar), la planta de hidrógeno se dispone para producir hidrógeno a alta presión. El diseño del sistema reactor de reformado de la planta de hidrógeno permite alimentar un gas de alimentación presurizado al sistema reactor de reformado a una entrada y dirigir este gas al interior de la carcasa de presión del sistema reactor de reformado. Dentro de la carcasa de presión, se dispone una configuración de capas de aislamiento térmico y de material inerte para dirigir el gas de alimentación a través del primer lecho de catalizador donde estará en contacto con el material catalíticamente activo soportado, donde el material catalíticamente activo facilitará una reacción de reformado con vapor. El calentamiento del material eléctricamente conductor proporcionará el calor necesario para la reacción endotérmica. El gas producto procedente del primer lecho de catalizador se conduce a la salida del sistema reactor de reformado y desde allí a una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua y posteriormente a una unidad de separación de gases. La unidad de separación de gases se dispone para eliminar el CO<sub>2</sub> del gas producto.

Una característica importante del proceso de calentamiento por resistencia es, por lo tanto, que la energía se suministra dentro del sistema reactor de reformado, en lugar de suministrarse desde una fuente de calor externa a través de la conducción, convección y radiación de calor, por ejemplo a través de los tubos de catalizador. Además, la parte más caliente del sistema reactor de reformado estará dentro de la carcasa de presión del sistema reactor de reformado. Preferiblemente, la fuente de alimentación eléctrica y el primer lecho de catalizador se dimensionan para que al menos parte del material eléctricamente conductor alcance una temperatura de 850°C, preferiblemente 900°C, más preferiblemente 1.000°C o aún más preferiblemente 1.100°C.

La planta de hidrógeno de la invención puede ventajosamente comprender uno o más compresores y/o bombas aguas arriba del sistema reactor de reformado. Los compresores/bombas se disponen para comprimir el gas de alimentación a una presión de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), preferentemente entre 3 y 20 MPa (30 y 200 bar) aguas arriba del sistema reactor de reformado. Los constituyentes de la alimentación, es decir; vapor, hidrógeno y gas de alimentación de hidrocarburos, se pueden comprimir individualmente y alimentar individualmente al sistema reactor de reformado. Cuando la alimentación se presuriza aguas arriba del sistema reactor de reformado de la invención y el sistema reactor de reformado comprende una carcasa de presión con una presión de diseño de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), la compresión aguas abajo del sistema reactor de reformado de la invención se puede simplificar o evitar por completo. Para una planta de hidrógeno integrada en una planta de refinería donde el producto hidrógeno se usa para hidrotratamiento, se puede evitar un compresor de hidrógeno en la unidad de hidrotratamiento si el gas producto procedente del sistema reactor de reformado tiene una presión de salida de aproximadamente 15-20 MPa (150-200 bar).

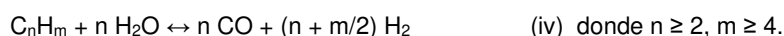
En este contexto, el término "gas de alimentación que comprende hidrocarburos" tiene la intención de indicar un gas con uno o más hidrocarburos y posiblemente otros constituyentes. Por lo tanto, normalmente el gas de alimentación que comprende hidrocarburos comprende un gas de hidrocarburos, tal como CH<sub>4</sub> y opcionalmente también hidrocarburos superiores en cantidades relativamente pequeñas, además de pequeñas cantidades de otros gases. Los hidrocarburos superiores son componentes con dos o más átomos de carbono, tal como etano y propano. Ejemplos de "gas de hidrocarburos" pueden ser gas natural, gas ciudad, nafta o una mezcla de metano e hidrocarburos superiores. Los hidrocarburos también pueden ser componentes con otros átomos además del carbono y el hidrógeno, tales como los compuestos oxigenados. El término "gas de alimentación que comprende hidrocarburos" tiene la intención de indicar un gas de alimentación que comprende un gas de hidrocarburos con uno o más hidrocarburos mezclados con vapor, hidrógeno y posiblemente otros constituyentes, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno y argón. Normalmente, el gas de alimentación que entra en el sistema reactor de reformado tiene una relación predeterminada de gas de hidrocarburos, vapor e hidrógeno, y potencialmente también dióxido de carbono.

Además, el término "reformado con vapor" tiene la intención de indicar una reacción de reformado según una o más de las siguientes reacciones:

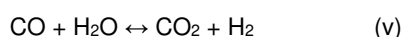


Las reacciones (i) y (ii) son reacciones de reformado del metano con vapor, mientras que la reacción (iii) es la reacción de reformado del metano seco.

Para los hidrocarburos superiores, es decir,  $\text{C}_n\text{H}_m$ , donde  $n \geq 2$ ,  $m \geq 4$ , la ecuación (i) se generaliza como:



10 Normalmente, el reformado con vapor va acompañado de la reacción de desplazamiento del gas de agua (v):



El término "reformado de metano con vapor" tiene la intención de cubrir las reacciones (i) y (ii), el término "reformado con vapor" tiene la intención de cubrir las reacciones (i), (ii) y (iv), mientras que el término "metanación" cubre la reacción inversa de la reacción (i). En la mayoría de los casos, todas estas reacciones (i)-(v) están en equilibrio o cerca de él a la salida del sistema reactor de reformado. El término "pre-reformado" se usa a menudo para cubrir la conversión catalítica de los hidrocarburos superiores según la reacción (iv). El pre-reformado suele ir acompañado de reformado con vapor y/o metanación (dependiendo de la composición del gas y de las condiciones de operación) y de la reacción de desplazamiento del gas de agua. El pre-reformado a menudo se lleva a cabo en reactores adiabáticos, pero también puede tener lugar en reactores calentados.

20 La reacción de reformado con vapor es altamente endotérmica. Se necesitan altas temperaturas normalmente superiores a 800-850°C para alcanzar conversiones aceptables del metano en la alimentación. Un SMR típico consiste en un conjunto de tubos llenos de gránulos de catalizador colocados dentro de un horno. Los tubos suelen tener entre 10 y 13 metros de largo y normalmente tendrán un diámetro interior de entre 80 y 160 mm. Los quemadores colocados en el horno proporcionan el calor necesario para las reacciones por la combustión de un gas combustible. No es infrecuente un flujo de calor promedio máximo de 80.000-90.000 kcal/h/m<sup>2</sup> en la superficie interior del tubo. Existe una limitación general del flujo de calor obtenible debido a restricciones mecánicas y, por lo tanto, la capacidad se aumenta mediante el aumento del número de tubos y del tamaño del horno. En la técnica, se pueden encontrar más detalles sobre el sistema reactor de reformado de tipo SMR, por ejemplo "Synthesis gas production for FT synthesis"; Capítulo 4, páginas 258-352, 2004. Como se usa en la presente invención, la abreviatura "SMR" tiene la intención de indicar un reformador de metano con vapor de agua tubular calentado externamente tal como se ha descrito anteriormente.

Normalmente, el gas de alimentación se habrá sometido a un proceso de desulfuración para eliminar el azufre del mismo y evitar así la desactivación de los catalizadores en el proceso, antes de introducirlo en el sistema reactor de reformado.

35 Opcionalmente, el gas de hidrocarburos junto con el vapor, y potencialmente también hidrógeno y/u otros componentes tales como dióxido de carbono, también habrán sufrido un pre-reformado según la reacción (iv) en un intervalo de temperatura de aprox. 350-550°C para convertir los hidrocarburos superiores como una etapa inicial en el proceso, que normalmente tiene lugar aguas abajo de la etapa de desulfuración. Esto elimina el riesgo de la formación de carbono a partir de los hidrocarburos superiores sobre el catalizador en las etapas posteriores del proceso. Opcionalmente, el dióxido de carbono u otros componentes también se pueden mezclar con el gas que sale de la etapa de pre-reformado para formar el gas de alimentación.

Normalmente, el gas de alimentación que entra al sistema reactor se ha precalentado. Sin embargo, debido al flujo de calor que puede proporcionar el catalizador estructurado, el gas de alimentación que entra al sistema reactor puede estar relativamente frío. Por lo tanto, puede ser suficiente precalentar el gas de alimentación a una temperatura entre aproximadamente 200 y aproximadamente 450°C.

45 El término "eléctricamente conductor" tiene la intención de indicar materiales con una resistividad eléctrica en el intervalo de:  $10^{-5}$  a  $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  a 20°C. Por lo tanto, los materiales que son eléctricamente conductores son, por ejemplo metales como cobre, plata, aluminio, cromo, hierro, níquel o aleaciones de metales. Además, el término "eléctricamente aislante" tiene la intención de indicar materiales con una resistividad eléctrica superior a  $10 \Omega \cdot \text{m}$  a 20°C, por ejemplo en el intervalo de  $10^9$  a  $10^{25} \Omega \cdot \text{m}$  a 20°C.

50 El término "primer lecho de catalizador" se debe interpretar en un sentido amplio. Por lo tanto, el primer lecho de catalizador puede ser un lecho de partículas de catalizador, por ejemplo gránulos, normalmente en la forma de un material catalíticamente activo soportado sobre un soporte de gran superficie. Sin embargo, el término "primer lecho de catalizador" también tiene la intención de cubrir estructuras macroscópicas revestidas con catalizador, por ejemplo en la forma de monolitos catalíticos.

El término "gas de síntesis" tiene la intención de indicar un gas que comprende hidrógeno, monóxido de carbono y posiblemente también dióxido de carbono y pequeñas cantidades de otros gases, tales como argón, nitrógeno, metano, etc.

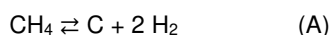
Cuando el sistema reactor de reformado comprende una capa de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión, se obtiene un aislamiento térmico y eléctrico apropiado entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión. La presencia de una capa de aislamiento térmico entre la carcasa de presión y el primer lecho de catalizador ayuda a evitar el calentamiento excesivo de la carcasa de presión, y ayuda a reducir las pérdidas térmicas hacia el entorno. Las temperaturas del primer lecho de catalizador pueden alcanzar hasta aproximadamente 1.300°C, al menos en algunas partes del mismo, pero mediante el uso de la capa de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión, la temperatura de la carcasa de presión se puede mantener a temperaturas significativamente más bajas de, por ejemplo, 500°C o incluso 200°C, lo que es ventajoso ya que los materiales de acero de construcción típicos normalmente no son adecuados para aplicaciones de soporte de presión a altas temperaturas, tales como por encima de 1.000°C. Además, una capa de aislamiento térmico entre la carcasa de presión y el primer lecho de catalizador ayuda a controlar la corriente eléctrica dentro del sistema reactor de reformado, ya que la capa de aislamiento térmico también es eléctricamente aislante. La capa de aislamiento térmico podría ser una o más capas de material sólido, tal como cerámica, material inerte, material refractario o una barrera de gas o una combinación de los mismos. Así, también es concebible que un gas de purga o un gas confinado constituya o forme parte de la capa de aislamiento térmico.

Como la parte más caliente del sistema reactor de reformado es el primer lecho de catalizador y, en particular, el material eléctricamente conductor del mismo, que estará rodeado por una capa de aislamiento térmico y dentro de la carcasa de presión del sistema reactor de reformado, la temperatura de la carcasa de presión se puede mantener significativamente más baja que la temperatura máxima del proceso. Esto permite tener una temperatura de diseño relativamente baja de la carcasa de presión de, por ejemplo 700°C o 500°C o preferiblemente 300°C o 200°C de la carcasa de presión mientras se tienen temperaturas máximas de proceso de 900°C o incluso 1.100°C o incluso de hasta 1.300°C. La resistencia del material es mayor a la más baja de estas temperaturas (correspondiente a la temperatura de diseño de la carcasa de presión tal como se indicó anteriormente), lo que significa que, en contraste con el reactor de reformado de metano con vapor calentado externamente, tal como un SMR de combustión superior o lateral, el sistema reactor de reformado actual se puede diseñar para operar a (más) alta presión. En un SMR estándar, la temperatura máxima de la pared del tubo se puede limitar a aprox. 1.000°C. Otra ventaja es que la temperatura de diseño más baja en comparación con un SMR estándar significa que, en algunos casos, se puede reducir el espesor de la carcasa de presión, lo que ahorra costos.

Además, se debe tener en cuenta que el término "material de aislamiento térmico" tiene la intención de indicar materiales con una conductividad térmica de aproximadamente 10 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> o por debajo. Ejemplos de materiales de aislamiento térmico son cerámicas, material refractario, materiales a base de alúmina, materiales a base de circonia y similares.

En una realización, el primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado que comprende una estructura macroscópica de material eléctricamente conductor, donde la estructura macroscópica soporta un revestimiento cerámico y el revestimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo.

Por lo tanto, durante el funcionamiento de la planta de hidrógeno, se hace pasar una corriente eléctrica a través de la estructura macroscópica y así se calienta la estructura macroscópica y el material catalíticamente activo soportado sobre ella. La estrecha proximidad entre el material catalíticamente activo y la estructura macroscópica permite un calentamiento eficaz del material catalíticamente activo mediante la conducción de calor por el material sólido desde la estructura macroscópica calentada por la resistencia. La cantidad y composición del material catalíticamente activo se puede adaptar a la reacción de reformado con vapor en las condiciones operativas dadas. Por lo tanto, una característica importante del proceso de calentamiento por resistencia es que la energía se suministra dentro del propio objeto, en lugar de ser suministrada desde una fuente de calor externa a través de la transferencia de calor por conducción, convección y radiación. Además, la parte más caliente del sistema reactor estará dentro de la carcasa de presión del sistema reactor. Preferiblemente, la fuente de alimentación eléctrica y el material eléctricamente conductor se dimensionan para que al menos parte del material eléctricamente conductor alcance una temperatura de 850°C, preferiblemente 900°C, más preferiblemente 1.000°C o incluso más preferiblemente 1.100°C. La cantidad y composición del material catalíticamente activo se puede adaptar a la reacción de reformado con vapor en las condiciones operativas dadas. El área superficial del material eléctricamente conductor, la fracción del material eléctricamente conductor revestido con un revestimiento cerámico, el tipo y la estructura del revestimiento cerámico y la cantidad y composición del material catalizador catalíticamente activo se pueden adaptar a la reacción de reformado con vapor en las condiciones de operación dadas. Sin embargo, cabe señalar que ventajosa y sustancialmente toda la superficie del material eléctricamente conductor está revestida con el revestimiento cerámico y preferiblemente todo o la mayor parte del revestimiento cerámico soporta el material catalíticamente activo. Preferiblemente, sólo las partes del material eléctricamente conductor, que están conectadas a los conductores, no están provistas del revestimiento cerámico. El revestimiento cerámico que soporta el material catalíticamente activo reduce o previene el riesgo de formación de carbono según la reacción:



La cobertura del material eléctricamente conductor con el revestimiento cerámico que soporta el material catalíticamente activo asegura que la fase metálica del material eléctricamente conductor esté cubierta por una capa coherente de óxido, que tiene menos potencial para las reacciones de formación de carbono. Además, el material catalíticamente activo de la fase de óxido catalizará las reacciones de reformado con vapor y llevará el gas reactivo hacia el equilibrio termodinámico, o incluso cerca de él. Esto aumenta la presión parcial de hidrógeno y disminuye la presión parcial del metano, reduciendo de ese modo o en muchos casos eliminando el potencial termodinámico para la formación de carbono según la reacción (A) anterior.

El área superficial de la estructura macroscópica, la fracción de la estructura macroscópica revestida con un revestimiento cerámico, el tipo y la estructura del revestimiento cerámico, y la cantidad y composición del material catalíticamente activo se pueden adaptar a la reacción de reformado con vapor en las condiciones de operación dadas.

Las dimensiones físicas de la estructura macroscópica pueden ser cualesquiera dimensiones apropiadas; por lo tanto, la altura puede ser menor que el ancho de la estructura macroscópica o viceversa.

En una realización, el catalizador estructurado dentro del sistema reactor de reformado tiene una relación entre el diámetro del área equivalente de una sección transversal horizontal a través del catalizador estructurado y la altura del catalizador estructurado en el intervalo de 0,1 a 2,0. El diámetro del área equivalente de la sección transversal a través del sistema reactor de reformado se define como el diámetro de un círculo de área equivalente al área de la sección transversal. Cuando la relación entre el diámetro del área equivalente y la altura del catalizador estructurado está entre 0,1 y 2,0, la carcasa de presión que aloja el catalizador estructurado puede ser relativamente pequeña en comparación con los SMR actuales. Cada sistema reactor de reformado puede procesar una mayor cantidad de gas de alimentación de lo que es posible en un tubo de un SMR. De este modo, se puede reducir la cantidad de tubería exterior al sistema reactor de reformado en comparación con un SMR actual y, por lo tanto, se reduce el costo de dicha tubería. Normalmente, el gas fluye a través del sistema reactor de reformado en una dirección de flujo ascendente o descendente, de modo que el gas fluye a través de canales en el catalizador estructurado a lo largo de la altura del mismo. Cuando el catalizador estructurado comprende varias o un conjunto de estructuras macroscópicas, las estructuras macroscópicas individuales dentro del sistema se pueden colocar una al lado de la otra, una encima de la otra o en una combinación de las mismas. Se destaca que cuando el catalizador estructurado comprende más de una estructura macroscópica, las dimensiones del catalizador estructurado son las dimensiones de más de una estructura macroscópica. Así, como ejemplo, si el catalizador estructurado global comprende dos estructuras macroscópicas, cada una con la altura  $h$ , superpuestas una sobre otra, la altura del catalizador estructurado es  $2h$ .

El volumen del catalizador estructurado se elige teniendo en cuenta el enfoque deseado para el equilibrio y/o para la temperatura y/o para la conversión de los hidrocarburos y/o para la concentración molar seca de hidrocarburos en el gas producto y/o para la temperatura fuera del sistema reactor de reformado correlacionada con la capacidad de generación de calor de la estructura macroscópica y/o para asegurar que la concentración molar seca de los hidrocarburos en el gas producto se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la aproximación al equilibrio de la reacción de reformado de metano con vapor (reacción (i)) se encuentre en un intervalo predeterminado.

En una realización, la altura del sistema reactor de reformado está entre 0,5 y 7 m, más preferiblemente entre 0,5 y 3 m. Valores ejemplares de la altura del sistema reactor de reformado son una altura de menos de 5 metros, preferiblemente menos de 2 m, o incluso 1 m. El sistema reactor de reformado comprende el primer lecho de catalizador, una carcasa de presión, una capa de aislamiento térmico y dos conductores. La altura del sistema reactor de reformado es, por lo tanto, la distancia desde la parte inferior del sistema reactor de reformado hasta la parte superior del mismo, que normalmente es la distancia desde la parte inferior de la carcasa de presión hasta la parte superior de la misma; sin embargo, en caso de que los conductores y/o tuberías hacia o desde la carcasa de presión se extiendan desde la parte inferior o superior de la carcasa de presión, se puede considerar que esas partes contribuyen a la altura del sistema reactor de reformado. Las dimensiones del sistema reactor de reformado y del catalizador estructurado dentro del sistema reactor de reformado están correlacionadas; por supuesto, la carcasa de presión y la capa de aislamiento térmico hacen que el sistema reactor de reformado sea algo más grande que el propio catalizador estructurado. A modo de comparación, los SMR a escala industrial se construyen normalmente con tubos de catalizador con una longitud de 10 m o más para maximizar el área de la superficie externa de los tubos. La presente invención es ventajosa porque tal confinamiento en el diseño del sistema reactor de reformado es superfluo.

Tal como se usa en la presente invención, la expresión "sistema reactor de reformado que comprende un catalizador estructurado" no tiene la intención de limitarse a un sistema reactor de reformado con una única estructura macroscópica. En su lugar, el término tiene la intención de cubrir tanto un catalizador estructurado con una estructura macroscópica, un revestimiento cerámico y un material catalíticamente activo además de un conjunto de dichas estructuras macroscópicas.

El término "estructura macroscópica que soporta un revestimiento cerámico" tiene la intención de indicar que la estructura macroscópica está revestida por el revestimiento cerámico en, al menos, una parte de la superficie de la estructura macroscópica. Así, el término no implica que toda la superficie de la estructura macroscópica esté revestida por el revestimiento cerámico; en particular, al menos las partes de la estructura macroscópica que están conectadas eléctricamente a los conductores y, por lo tanto, a la fuente de alimentación eléctrica no tienen un revestimiento sobre

las ellas. El revestimiento es un material cerámico con poros en la estructura, lo que permite soportar al material catalíticamente activo sobre y dentro del revestimiento. Ventajosamente, el material catalíticamente activo comprende partículas catalíticamente activas con un tamaño en el intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 250 nm.

- 5 Como se usa en la presente invención, el término "estructura macroscópica" tiene la intención de indicar una estructura que es lo suficientemente grande para ser visible a simple vista, sin dispositivos de aumento. Las dimensiones de la estructura macroscópica están normalmente en el intervalo de centímetros o incluso metros. Las dimensiones de la estructura macroscópica se hacen ventajosamente para que correspondan al menos parcialmente a las dimensiones internas de la carcasa de presión que aloja el catalizador estructurado, dejando hueco para la capa de aislamiento
- 10 térmico y los conductores. Las dimensiones de la estructura macroscópica están normalmente en el intervalo de decenas de centímetros o incluso metros. Se pueden conectar dos o más estructuras macroscópicas para proporcionar un conjunto de estructuras macroscópicas que tengan al menos una de las dimensiones exteriores en el intervalo de metros, tal como 0,5 m, 1 m, 2 m o 5 m. Estas dos o más estructuras macroscópicas se pueden denominar "un conjunto de estructuras macroscópicas".
- 15 Ventajosamente, cualquier hueco relevante entre el catalizador estructurado, la capa de aislamiento térmico, la carcasa de presión y/o cualquier otro componente dentro del sistema reactor de reformado se rellena con material inerte, por ejemplo en la forma de gránulos inertes. Tales huecos son, por ejemplo un hueco entre el lado inferior del catalizador estructurado y el fondo de la carcasa de presión y un hueco entre los lados del catalizador estructurado y la capa de aislamiento que cubre los lados internos de la carcasa de presión. El material inerte puede, por ejemplo ser
- 20 un material cerámico en la forma de gránulos o tejas. El material inerte ayuda a controlar la distribución del gas a través del sistema reactor de reformado y a controlar el flujo de gas a través del catalizador estructurado. Además, el material inerte normalmente tiene un efecto de aislamiento térmico.

Otra ventaja de usar un catalizador estructurado dentro del sistema reactor de reformado es que el flujo del gas a través del catalizador estructurado puede ser ascendente, debido a que el catalizador estructurado comprende una

25 estructura macroscópica. Alternativamente, el flujo a través del catalizador estructurado podría ser en la dirección horizontal o en cualquier otra dirección apropiada. Esto es más difícil en el caso de que el reactor contenga gránulos debido al riesgo de fluidización, trituración y soplado de los gránulos. De este modo, se puede evitar una cantidad sustancial de tuberías, reduciendo así los costes de la planta. Además, la posibilidad de flujo ascendente u horizontal aumenta la flexibilidad en el diseño de la planta.

30 Como se muestra en las Figuras, el flujo del gas a través del catalizador estructurado es axial o coaxial con la longitud o con el eje z del catalizador estructurado. Aunque las figuras muestran que el eje z del catalizador estructurado es vertical, cabe señalar que el reactor se puede colocar de cualquier manera adecuada, de modo que el catalizador estructurado y el flujo del gas puedan ser, por ejemplo horizontal, al revés en comparación con las figuras, o en un ángulo de, por ejemplo, 45° con respecto a la horizontal.

35 En una realización, la carcasa de presión comprende una entrada para dejar entrar un gas de alimentación y una salida para dejar salir un gas producto, en donde la entrada se coloca cerca de un primer extremo de la carcasa de presión y la salida se coloca cerca de un segundo extremo de la carcasa de presión, y en donde al menos dos conductores se conectan al catalizador estructurado en una posición del catalizador estructurado más cercana a la entrada que a la salida. De este modo, los al menos dos conductores se pueden colocar en la parte sustancialmente

40 más fría del sistema reactor de reformado, ya que el gas de entrada tendrá una temperatura más baja que el gas producto, el catalizador de la estructura estará más frío en la parte más fría de la estructura debido al calor consumido por el progreso de la reacción química, y el gas de alimentación alimentado a través de la entrada puede enfriar a los al menos dos conductores antes de ser calentado por el catalizador estructurado adicionalmente a lo largo de la trayectoria del gas a través del catalizador estructurado. Es una ventaja que la temperatura de todos los elementos

45 eléctricamente conductores excepto la estructura macroscópica se mantenga baja para proteger las conexiones entre los conductores y el catalizador estructurado. Cuando la temperatura de los conductores y de otros elementos eléctricamente conductores, excepto la estructura macroscópica, es relativamente baja, existen menos limitaciones sobre los materiales adecuados para los conductores y otros elementos eléctricamente conductores, excepto para la estructura macroscópica. Cuando aumenta la temperatura de los elementos eléctricamente conductores, aumenta la

50 resistividad de los mismos; por lo tanto, es deseable evitar el calentamiento innecesario de todas las demás partes que no sean las estructuras macroscópicas dentro del sistema reactor de reformado. El término "elementos eléctricamente conductores, excepto la estructura macroscópica" tiene la intención de cubrir los elementos eléctricamente conductores dispuestos para conectar la fuente de alimentación al catalizador estructurado. En otra realización, los dos conductores del sistema reactor de reformado se pueden proporcionar en diferentes extremos del

55 catalizador estructurado.

Cabe señalar que la planta de hidrógeno de la invención puede incluir cualquier número apropiado de fuentes de alimentación y cualquier número apropiado de conductores que conecten la fuente/fuentes de energía y la(s) estructura(s) macroscópica(s) del catalizador estructurado.

En una realización, el catalizador estructurado comprende una primera parte dispuesta para generar un primer flujo de calor y una segunda parte dispuesta para generar un segundo flujo de calor, donde el primer flujo de calor es menor que el segundo flujo de calor, y donde la primera parte está aguas arriba de la segunda parte. En la presente invención, el término "la primera parte está aguas arriba de la segunda parte" tiene la intención de indicar que el gas alimentado al sistema reactor de reformado llega a la primera parte antes de que el gas llegue a la segunda parte. La primera parte y la segunda parte del catalizador estructurado pueden ser dos estructuras macroscópicas diferentes que soportan un revestimiento cerámico que soporta un material catalíticamente activo, donde las dos estructuras macroscópicas diferentes se pueden disponer para generar diferentes flujos de calor para una corriente eléctrica y un voltaje dados. Por ejemplo, la primera parte del catalizador estructurado puede tener un área superficial grande, mientras que la segunda parte del catalizador estructurado tiene un área superficial más pequeña. Esto se puede lograr proporcionando un catalizador estructurado en la segunda parte que tenga un área de sección transversal más pequeña que el área de sección transversal de la primera parte. Alternativamente, la trayectoria de la corriente a través de la primera parte del catalizador estructurado pueda ser más recta que la trayectoria de la corriente a través de la segunda parte del catalizador estructurado, lo que hace que la corriente gire y de más vueltas en la segunda parte que en la primera parte del catalizador estructurado, por lo que la corriente genera más calor en la segunda parte del catalizador estructurado que en la primera parte. Las hendiduras o cortes en la estructura macroscópica pueden hacer que la trayectoria de la corriente zigzaguee a través de la estructura macroscópica. Cabe señalar que la primera y la segunda parte del catalizador estructurado pueden experimentar diferentes corrientes y voltajes eléctricos para poder suministrar diferentes flujos de calor. Sin embargo, los diferentes flujos de calor de la primera y la segunda parte también se pueden lograr suministrando la misma corriente eléctrica y voltaje a través de la primera y la segunda parte, debido a las diferentes propiedades físicas de la primera y la segunda parte, como se indicó anteriormente.

En una realización, el catalizador estructurado tiene partes eléctricamente aislantes dispuestas para aumentar la trayectoria de la corriente entre los conductores hasta una longitud mayor que la dimensión más grande del catalizador estructurado. La provisión de una trayectoria de corriente entre los conductores mayor que la dimensión más grande del catalizador estructurado puede ser mediante la provisión de partes eléctricamente aislantes colocadas entre los conductores y evitando que la corriente circule a través de alguna parte del catalizador estructurado. Tales partes eléctricamente aislantes se disponen para aumentar la trayectoria de la corriente y así aumentar la resistencia a través del catalizador estructurado. En una realización, la al menos una parte eléctricamente aislante tiene una longitud dispuesta para asegurar que la trayectoria de la corriente mínima entre los conductores sea mayor que la dimensión más grande de la estructura macroscópica.

Ejemplos no limitativos de dichas partes aislantes son cortes, hendiduras u orificios en la estructura. Opcionalmente se puede usar un material aislante sólido tal como cerámica en los cortes o hendiduras en la estructura. En el caso de que el material aislante sólido sea un material cerámico poroso, el material catalíticamente activo se puede incorporar ventajosamente en los poros, por ejemplo mediante impregnación. Un material aislante sólido dentro de un corte o una hendidura ayuda a mantener separadas entre sí las partes del catalizador estructurado a los lados del corte o de la hendidura. Como se usa en la presente invención, el término "dimensión más grande del catalizador estructurado" tiene la intención de indicar la dimensión interna más grande de la forma geométrica adoptada por el catalizador estructurado. Si el catalizador estructurado tiene forma de caja, la dimensión más grande sería la diagonal desde una esquina hasta la esquina más alejada, también denominada diagonal espacial.

Cabe señalar que, aunque la corriente a través del catalizador estructurado se pueda disponer para girar o darse la vuelta a través del catalizador estructurado debido a las piezas eléctricamente aislantes dispuestas para aumentar la trayectoria de la corriente, el gas que pasa a través del sistema reactor de reformado entra en un extremo del sistema reactor de reformado, pasa a través del catalizador estructurado una vez antes de salir del sistema reactor de reformado. El material inerte está ventajosamente presente en los huecos relevantes entre el catalizador estructurado y el resto del sistema reactor de reformado para asegurar que el gas dentro del sistema reactor de reformado pase a través del catalizador estructurado y del material catalíticamente activo soportado por él.

En una realización, la longitud del paso del gas a través del catalizador estructurado es menor que la longitud del paso de la corriente desde un conductor a través del catalizador estructurado y al siguiente conductor. La relación entre la longitud del paso del gas y la longitud del paso de la corriente puede ser menor de 0,6, 0,3, 0,1 o incluso menor de 0,002.

En una realización, el catalizador estructurado tiene partes eléctricamente aislantes dispuestas para hacer que la trayectoria de la corriente a través del catalizador estructurado sea una trayectoria en zigzag. En la presente invención, los términos "camino en zigzag" y "ruta en zigzag" tienen la intención de indicar una trayectoria que tiene esquinas en ángulos variables que trazan una trayectoria desde un conductor a otro. Una trayectoria en zigzag es, por ejemplo, una trayectoria que sube, gira y luego baja. Una trayectoria en zigzag puede tener muchos giros, yendo hacia arriba y luego hacia abajo muchas veces a través del catalizador estructurado, aunque un giro es suficiente para que la trayectoria sea una trayectoria en zigzag.

Cabe señalar que las partes aislantes dispuestas para aumentar la trayectoria de la corriente no están necesariamente relacionadas con el revestimiento cerámico de la estructura macroscópica; aunque este revestimiento cerámico también se considere eléctricamente aislante, no cambia la longitud de la trayectoria de la corriente entre los conductores conectados a la estructura macroscópica.

Un revestimiento cerámico, con o sin material catalíticamente activo, se puede añadir directamente a una superficie metálica mediante un revestimiento por lavado. El revestimiento por lavado de una superficie metálica es un proceso bien conocido; se da una descripción en por ejemplo Cybulski, A. y Moulijn, J. A., Structured catalysts and reactors, Marcel Dekker, Inc, Nueva York, 1998, Capítulo 3, y en las referencias contenidas en la presente invención. El

5 revestimiento cerámico se puede añadir a la superficie de la estructura macroscópica y posteriormente se puede añadir el material catalíticamente activo; alternatively, el revestimiento cerámico que comprende el material catalíticamente activo se añade a la estructura macroscópica.

En una realización, el primer lecho de catalizador comprende un conjunto de estructuras macroscópicas. Por lo tanto, se pueden conectar dos o más estructuras macroscópicas para proporcionar un conjunto de estructuras macroscópicas con al menos una de las dimensiones exteriores en el intervalo de metros, tal como 2 m o 5 m. Estas dos o más estructuras macroscópicas se pueden denominar "un conjunto de estructuras macroscópicas". En este caso, las dimensiones de un conjunto de estructuras macroscópicas se hacen corresponder ventajosamente al menos parcialmente con la dimensión interna de la carcasa de presión que aloja el catalizador estructurado (dejando espacio para la capa de aislamiento térmico). Un conjunto concebible de estructuras macroscópicas podría ocupar un volumen

10 de 0,1 a 10 m<sup>3</sup> o incluso más grande. Un "catalizador estructurado" puede comprender una única estructura macroscópica o un conjunto de estructuras macroscópicas, donde la(s) estructura(s) macroscópica(s) soporta(n) un revestimiento cerámico que soporta un material catalíticamente activo.

En una realización, las estructuras macroscópicas en un conjunto de estructuras macroscópicas se pueden conectar eléctricamente entre sí. La conexión entre las dos o más estructuras macroscópicas puede ser por conexión mecánica, sujeción, soldadura blanda, soldadura resistente o cualquier combinación de estos métodos de conexión. Cada estructura macroscópica puede comprender terminales para facilitar las conexiones eléctricas. Las dos o más estructuras macroscópicas se pueden conectar a la fuente de alimentación en conexión en serie o en paralelo. La conexión eléctrica entre las dos o más estructuras macroscópicas es ventajosamente coherente y uniforme a lo largo de la superficie de conexión entre las dos o más estructuras macroscópicas, de modo que las dos o más estructuras macroscópicas actúan como un único material coherente o consistentemente intraconectado; de este modo, se facilita la conductividad eléctrica uniforme a lo largo de las dos o más estructuras macroscópicas. Como alternativa, o

20 adicionalmente, el catalizador estructurado puede comprender un conjunto de estructuras macroscópicas que no están conectadas eléctricamente entre sí. En cambio, dos o más estructuras macroscópicas se colocan juntas dentro de la carcasa de presión, pero no están conectadas eléctricamente entre sí. En este caso, el catalizador estructurado comprende de ese modo estructuras macroscópicas conectadas en paralelo a la fuente de alimentación.

En una realización, la(s) estructura(s) macroscópica(s) tiene(n) una pluralidad de canales paralelos, una pluralidad de canales no paralelos y/o una pluralidad de canales laberínticos. Los canales tienen paredes que definen los canales. Se pueden usar varias formas y perfiles diferentes de la estructura macroscópica siempre que el área superficial del catalizador estructurado expuesto al gas sea lo más grande posible. En una realización preferida, la estructura macroscópica tiene canales paralelos, ya que dichos canales paralelos producen un catalizador estructurado con una caída de presión muy pequeña. En una realización preferida, los canales longitudinales paralelos están sesgados en la dirección longitudinal de la estructura macroscópica. De esta manera, las moléculas del gas que fluyen a través de la estructura macroscópica tenderán principalmente a golpear una pared dentro de los canales en lugar de simplemente fluir directamente a través de un canal sin entrar necesariamente en contacto con una pared. La

35 dimensión de los canales debe ser adecuada para proporcionar una estructura macroscópica con una resistividad suficiente. Por ejemplo, los canales podrían ser cuadráticos (como se ve en la sección transversal perpendicular a los canales) y tener una longitud de lado de los cuadrados de entre 1 y 3 mm; sin embargo, son concebibles canales con una extensión máxima en la sección transversal de hasta aproximadamente 4 cm. Además, el espesor de las paredes debe ser lo suficientemente pequeño para proporcionar una resistencia eléctrica relativamente grande y lo suficientemente grande para proporcionar suficiente resistencia mecánica. Las paredes pueden, por ejemplo, tener un espesor de entre 0,2 y 2 mm, tal como aproximadamente 0,5 mm, y el revestimiento cerámico soportado por las paredes tiene un espesor de entre 10 µm y 500 µm, tal como entre 50 µm y 200 µm, tal como 100 µm. En otra realización, la estructura macroscópica del catalizador estructurado está corrugada transversalmente. En general, cuando la estructura macroscópica tiene canales paralelos, la caída de la presión desde la entrada a la salida del sistema reactor de reformado se puede reducir considerablemente en comparación con un reactor donde el material catalizador está en forma de gránulos tal como en un SMR estándar.

En una realización, la(s) estructura(s) macroscópica(s) es/son estructuras extruidas y sinterizadas. Alternativamente, la(s) estructura(s) macroscópica(s) es/son una(s) estructura(s) impresa(s) en 3D. Se puede proporcionar una estructura impresa en 3D con o sin sinterización posterior. La extrusión o la impresión en 3D de una estructura macroscópica y la posterior sinterización opcional de la misma dan como resultado una estructura macroscópica de forma uniforme y coherente, que luego se puede revestir con el revestimiento cerámico.

55

Preferiblemente, la estructura macroscópica se ha fabricado mediante impresión en 3D o mediante la extrusión de una mezcla de partículas metálicas en forma de polvo y un aglutinante a una estructura extruida y posterior sinterización de la estructura extruida, proporcionando así un material con un área superficial geométrica alta por volumen. Preferiblemente, la estructura extruida impresa en 3D se sinteriza en una atmósfera reductora para proporcionar la estructura macroscópica. Alternativamente, la estructura macroscópica se imprime en 3D mediante un proceso de fusión de fabricación aditiva de metal, es decir mediante procesos de impresión en 3D, que no requieran de una

60

sinterización posterior, tal como la fusión de lecho de polvo o los procesos de deposición de energía directa. Ejemplos de tales procesos de fusión de lecho de polvo o de deposición de energía directa son los procesos de impresión en 3D de rayo láser, de haz de electrones o de plasma. Como otra alternativa, la estructura macroscópica se puede haber fabricado como una estructura metálica en 3D mediante un proceso de fabricación aditiva de metal a base de ligante, y posterior sinterizado en atmósfera no oxidante a una primera temperatura  $T_1$ , donde  $T_1 > 1.000^\circ\text{C}$ , para proporcionar la estructura macroscópica.

Se proporciona un revestimiento cerámico, que puede contener el material catalíticamente activo, sobre la estructura macroscópica antes de una segunda sinterización en una atmósfera oxidante, para formar enlaces químicos entre el revestimiento cerámico y la estructura macroscópica. Alternativamente, el material catalíticamente activo se puede impregnar sobre el revestimiento cerámico después de la segunda sinterización. Cuando se forman enlaces químicos entre el revestimiento cerámico y la estructura macroscópica, es posible una conductividad térmica especialmente alta entre la estructura macroscópica calentada eléctricamente y el material catalíticamente activo soportado por el revestimiento cerámico, lo que ofrece un contacto estrecho y casi directo entre la fuente de calor y el material catalíticamente activo del catalizador estructurado. Debido a la estrecha proximidad entre la fuente de calor y el material catalíticamente activo, la transferencia de calor es efectiva, de manera que el catalizador estructurado se puede calentar de manera muy eficiente. Por lo tanto, es posible un sistema reactor de reformado compacto en términos de procesamiento de gas por volumen del sistema reactor de reformado y, por lo tanto, el sistema reactor de reformado que aloja el catalizador estructurado puede ser compacto. El sistema reactor de reformado de la invención no necesita un horno y esto reduce considerablemente el tamaño total del reactor. Además, es una ventaja que la cantidad de gas de síntesis producido en una sola carcasa de presión aumenta considerablemente en comparación con los reformadores de vapor tubulares conocidos. En un reformador de vapor tubular estándar, la cantidad de gas de síntesis producido en un solo tubo del reformador de vapor tubular es de hasta  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . En comparación, el sistema reactor de la invención se dispone para producir hasta o más de  $2.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , por ejemplo incluso hasta o más de  $10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , dentro de una sola carcasa de presión. Esto se puede hacer sin la presencia de  $\text{O}_2$  en el gas de alimentación y con menos del 10 % de metano en el gas de síntesis producido. Cuando una sola carcasa de presión aloja un catalizador para producir hasta  $10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  gas de síntesis, ya no es necesario proporcionar una pluralidad de carcasas de presión o medios para distribuir el gas de alimentación a una pluralidad de tales carcasas de presión separadas.

Como se usa en la presente invención, los términos "impresión en 3D" e "impreso en 3D" tienen la intención de indicar un proceso de fabricación aditiva de metal. Dichos procesos de fabricación aditiva de metal cubren los procesos de impresión en 3D en los que el material se une a una estructura bajo control por ordenador para crear un objeto tridimensional, donde la estructura se va a solidificar, por ejemplo por sinterización, para proporcionar la estructura macroscópica. Además, estos procesos de fabricación aditiva de metal cubren los procesos de impresión en 3D, que no requieren una sinterización posterior, tal como la fusión de lecho de polvo o los procesos de deposición de energía directa. Ejemplos de tales procesos de fusión de lecho de polvo o de deposición de energía directa son los procesos de impresión en 3D de rayo láser, de haz de electrones o de plasma.

Preferiblemente, la estructura macroscópica comprende Fe, Cr, Al o una aleación de los mismos. Tal aleación puede comprender otros elementos, tales como Si, Mn, Y, Zr, C, Co o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el material catalíticamente activo son partículas con un tamaño de 5 nm a 250 nm. El material catalíticamente activo puede, por ejemplo comprender níquel, rutenio, rodio, iridio, platino, cobalto o una combinación de los mismos. Así, un posible material catalíticamente activo es una combinación de níquel y rodio y otra combinación de níquel e iridio. El revestimiento cerámico puede ser, por ejemplo, un óxido que comprende Al, Zr, Mg, Ce y/o Ca. Ejemplos de revestimientos son el aluminato de calcio o una espinela de magnesio y aluminio. Un revestimiento cerámico de este tipo puede comprender otros elementos, tales como La, Y, Ti, K o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los conductores están hechos de materiales diferentes a los de la estructura macroscópica. Los conductores pueden ser, por ejemplo, de hierro, níquel, aluminio, cobre, plata o una aleación de los mismos. El revestimiento cerámico es un material eléctricamente aislante y normalmente tendrá un espesor en el intervalo de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ , por ejemplo aproximadamente  $10\text{-}500 \mu\text{m}$ .

La estructura macroscópica es ventajosamente un material coherente o consistentemente intraconectado para lograr conductividad eléctrica en toda la estructura macroscópica y, por lo tanto, lograr conductividad térmica en todo el catalizador estructurado y, en particular, proporcionar calentamiento al material catalíticamente activo soportado por la estructura macroscópica. Mediante el material coherente o consistentemente intraconectado es posible asegurar una distribución uniforme de la corriente dentro de la estructura macroscópica y por lo tanto una distribución uniforme del calor dentro del catalizador estructurado. A lo largo de este texto, el término "coherente" tiene la intención de ser sinónimo de cohesivo y, por lo tanto, tiene la intención de indicar un material que está constantemente interconectado o consistentemente acoplado. El efecto de que el catalizador estructurado sea un material coherente o consistentemente intraconectado es que se obtiene un control sobre la conectividad dentro del material del catalizador estructurado y por lo tanto la conductividad de la estructura macroscópica. Cabe señalar que incluso si se llevan a cabo modificaciones adicionales de la estructura macroscópica, tal como la provisión de hendiduras dentro de partes de la estructura macroscópica o la implementación de un material aislante dentro de la estructura macroscópica, la estructura macroscópica aún se denota como un material coherente o consistentemente intraconectado.

En una realización, la resistividad de la estructura macroscópica está entre  $10^{-5} \Omega \cdot m$  y  $10^{-7} \Omega \cdot m$ . Un material con una resistividad dentro de este intervalo proporciona un calentamiento eficiente del catalizador estructurado cuando se energiza con una fuente de energía. El grafito tiene una resistividad de aproximadamente  $10^{-5} \Omega \cdot m$  a  $20^{\circ}C$ , el kanthal tiene una resistividad de aproximadamente  $10^{-6} \Omega \cdot m$  a  $20^{\circ}C$ , mientras que el acero inoxidable tiene una resistividad de aproximadamente  $10^{-7} \Omega \cdot m$  a  $20^{\circ}C$ . Kanthal es la marca comercial de una familia de aleaciones de hierro-cromo-aluminio (FeCrAl). La estructura macroscópica puede estar hecha, por ejemplo, de FeCrAlloy con una resistividad de aprox.  $1.5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$  a  $20^{\circ}C$ .

En una realización, el material de la estructura macroscópica se elige como un material dispuesto para suministrar un flujo de calor de  $500 W/m^2$  a  $50.000 W/m^2$  mediante calentamiento por resistencia. Preferiblemente, el calentamiento por resistencia del material proporciona un flujo de calor de entre  $5 kW/m^2$  y  $12 kW/m^2$ , por ejemplo, entre  $8 kW/m^2$  y  $10 kW/m^2$ . El flujo de calor se da como calor por área superficial geométrica de la superficie expuesta al gas. En una realización, el área superficial geométrica de la estructura macroscópica está entre  $100$  y  $3.000 m^2/m^3$ , tal como entre  $500$  y  $1.100 m^2/m^3$ . El flujo de calor procedente del material se elige ventajosamente para que coincida con la reactividad del material catalíticamente activo. Tiene la intención de indicar que el flujo de calor es creado por la corriente que atraviesa el material eléctricamente conductor. La combinación de la geometría y la elección del material, así como la corriente y el voltaje de la corriente a través de la estructura macroscópica, determina el calor suministrado por la estructura macroscópica.

En una realización, la conexión entre el catalizador estructurado y los al menos dos conductores es una conexión mecánica, una conexión soldada, una conexión soldada fuerte o una combinación de las mismas. El catalizador estructurado puede comprender terminales física y eléctricamente conectadas al catalizador estructurado para facilitar la conexión eléctrica entre la estructura macroscópica del catalizador estructurado y los al menos dos conductores. El término "conexión mecánica" tiene la intención de indicar una conexión en donde dos componentes se mantienen unidos mecánicamente, tal como por ejemplo mediante una conexión roscada o mediante sujeción, de modo que pueda circular una corriente entre los componentes.

En una realización, el gas de alimentación que comprende hidrocarburos entra en el catalizador estructurado por un primer extremo y en donde un gas producto sale del catalizador estructurado por un segundo extremo, y los al menos dos conductores se conectan al catalizador estructurado en una posición más cercana al primer extremo que al segundo extremo.

El término "el primer extremo del catalizador estructurado" tiene la intención de indicar el extremo del catalizador estructurado donde el gas de alimentación entra al catalizador estructurado, y el término "segundo extremo del catalizador estructurado" tiene la intención de indicar el extremo del catalizador estructurado del que sale el gas del catalizador estructurado. Además, cabe señalar que la expresión "los al menos dos conductores se conectan al catalizador estructurado en una posición del catalizador estructurado más cercana al primer extremo del catalizador estructurado que al segundo extremo del catalizador estructurado" tiene la intención de indicar que ambos/todos los al menos dos conductores se conectan más cerca del primer extremo del catalizador estructurado que del segundo extremo. Preferiblemente, los al menos dos conductores se conectan al primer extremo del catalizador estructurado o dentro de la cuarta parte de la longitud de la/una estructura macroscópica más cercana al primer extremo.

Cuando la carcasa de presión comprende una entrada para dejar entrar un gas de alimentación y una salida para dejar salir un gas producto, donde la entrada se coloca de modo que el gas de alimentación entre en el catalizador estructurado en un primer extremo del catalizador estructurado y el gas producto salga por el catalizador estructurado desde un segundo extremo del catalizador estructurado, y cuando los al menos dos conductores se conectan al catalizador estructurado en una posición del catalizador estructurado más cercana a la entrada que a la salida, los al menos dos conductores se pueden colocar en la parte relativamente más fría del sistema reactor. El primer extremo del catalizador estructurado tiene una temperatura más baja que el segundo extremo del catalizador estructurado debido a que:

- el gas de alimentación alimentado a través de la entrada puede enfriar los al menos dos conductores antes de ser calentado por el catalizador estructurado a lo largo de la trayectoria del gas a través del catalizador estructurado;
- la entrada del gas de alimentación a la entrada en el primer extremo del catalizador estructurado tendrá una temperatura más baja que el gas producto que sale del segundo extremo del catalizador estructurado, debido al calor suministrado eléctricamente al catalizador estructurado,
- la naturaleza endotérmica de la reacción de reformado con vapor absorbe calor,
- el catalizador estructurado está construido para dirigir una corriente eléctrica que circule sustancialmente desde un conductor hasta el segundo extremo del catalizador estructurado y volver a un segundo de los al menos dos conductores.

Por lo tanto, el perfil de temperatura en el catalizador estructurado corresponderá a una temperatura sustancialmente en aumento continuo a lo largo de la trayectoria del gas de alimentación a través del catalizador estructurado. Esto se corresponde a una velocidad de conversión sustancialmente en aumento del metano en el gas de alimentación a hidrógeno y monóxido de carbono.

5 De este modo, la corriente se conduce hacia el interior de la estructura macroscópica y hacia fuera de la estructura macroscópica a través de electrodos situados en el primer extremo relativamente frío de la misma. Es una ventaja que la temperatura de todos los elementos eléctricamente conductores excepto la estructura macroscópica se mantenga baja para proteger las conexiones entre los conductores y el catalizador estructurado. Cuando la temperatura de los conductores y de otros elementos eléctricamente conductores, excepto la estructura macroscópica, es relativamente  
10 baja, existen menos limitaciones sobre los materiales adecuados para los conductores y otros elementos eléctricamente conductores, excepto la estructura macroscópica. Cuando aumenta la temperatura de los elementos eléctricamente conductores, aumenta la resistividad de los mismos; por lo tanto, es deseable evitar el calentamiento innecesario de todas las demás partes diferentes de las estructuras macroscópicas dentro del sistema reactor.

15 Cabe señalar que el término "elementos eléctricamente conductores, excepto la estructura macroscópica" tiene la intención de cubrir los elementos eléctricamente conductores relevantes dispuestos para conectar la fuente de alimentación al catalizador estructurado y las conexiones potenciales entre estructuras macroscópicas o catalizador estructurado.

La combinación del perfil de temperatura sustancialmente en aumento del catalizador estructurado a lo largo de la trayectoria del gas de alimentación a través del catalizador estructurado y un flujo de calor controlable desde el  
20 catalizador estructurado, es alcanzable para el control del frente de reacción de la reacción química.

En una realización, el catalizador estructurado está construido para dirigir una corriente eléctrica desde un conductor sustancialmente hasta el segundo extremo del catalizador estructurado y regresar a un segundo de los al menos dos conductores.

En una realización del sistema reactor, el catalizador estructurado tiene partes eléctricamente aislantes dispuestas para aumentar la longitud de una trayectoria de corriente principal entre los al menos dos conductores hasta una longitud mayor que la dimensión más grande del catalizador estructurado. Tales partes eléctricamente aislantes se disponen para aumentar la trayectoria de la corriente y así aumentar la resistencia a través del catalizador estructurado. De este modo, la trayectoria actual a través del catalizador estructurado puede ser, por ejemplo más del 50 %, 100 %, 200 %, 1.000 % o incluso 10.000 % más largo que la dimensión más grande del catalizador estructurado. Como se  
30 aclaró anteriormente, esto ayuda a garantizar que el perfil de temperatura del catalizador estructurado corresponderá a una temperatura sustancialmente en aumento continuo a lo largo de la trayectoria de un gas de alimentación a través del catalizador estructurado.

Además, dichas partes eléctricamente aislantes se disponen para dirigir la corriente desde un conductor, que está más cerca del primer extremo del catalizador estructurado que del segundo extremo, hacia el segundo extremo del catalizador estructurado y de regreso a un segundo conductor más cercano al primer extremo del catalizador estructurado que al segundo extremo. Preferiblemente, la corriente se dispone para circular desde el primer extremo del catalizador estructurado al segundo y de vuelta al primer extremo. Como se ve en las Figuras, el primer extremo del catalizador estructurado es el extremo superior del mismo. La flecha indicada "z" en las Figuras 2a, 2b, 3, 6, 7a y 7b indica un eje z a lo largo de la longitud del catalizador estructurado. La trayectoria de la corriente principal a lo largo del catalizador estructurado tendrá un valor positivo o negativo de la coordenada z del vector de la densidad de corriente acompañado a lo largo de la mayor parte de la longitud de la trayectoria de corriente. Por trayectoria de la corriente principal se tiene la intención de indicar la trayectoria de los electrones a través de una estructura macroscópica del catalizador estructurado con la mayor densidad de corriente. La trayectoria de la corriente principal también se puede entender como la trayectoria con la longitud mínima a través de la estructura macroscópica del catalizador estructurado. Visto geométricamente, la trayectoria principal de la corriente se puede cuantificar como el vector de la densidad de corriente más grande dentro de un plano perpendicular a la dirección del flujo del gas de una sección coherente de la estructura macroscópica. En la parte inferior del catalizador estructurado, como se muestra en las Figuras, la corriente girará, y en la presente invención la coordenada z del vector de la densidad de corriente acompañado será cero.  
45

50 Como se usa en la presente invención, el término sección coherente tiene la intención de indicar un área de sección transversal de la estructura macroscópica en donde todas las paredes de la sección coherente están conectadas geométricamente a una o más paredes de la sección coherente dentro del mismo plano.

En una realización del sistema reactor, el catalizador estructurado tiene partes eléctricamente aislantes dispuestas para dirigir una corriente a través del catalizador estructurado para asegurar que por lo menos el 70 % de la longitud del catalizador estructurado, un vector de la densidad de corriente de la trayectoria de la corriente principal tenga un valor del componente distinto de cero paralelo a la longitud del catalizador estructurado. Así, para al menos el 70 % de la longitud del catalizador estructurado, el vector de la densidad de corriente tendrá un valor de componente positivo o negativo paralelo a la longitud del catalizador estructurado. Por lo tanto, para al menos el 70 %, por ejemplo para el 90 % o el 95 % de la longitud del catalizador estructurado, es decir, a lo largo del eje z del catalizador estructurado  
55

como se ve en las Figuras 1-5 o 6a, el vector de la densidad de corriente de una trayectoria de corriente principal tendrá un valor positivo o negativo a lo largo del eje z. Esto tiene la intención de indicar que la corriente se fuerza a pasar desde el primer extremo del catalizador estructurado hacia el segundo extremo, y posteriormente se fuerza a pasar nuevamente hacia el primer extremo. La temperatura del gas que entra en el primer extremo del catalizador estructurado y la reacción de reformado con vapor endotérmica que tiene lugar sobre el catalizador estructurado absorben el calor del catalizador estructurado. Por esta razón, el primer extremo del catalizador estructurado permanece más frío que el segundo extremo, y asegurando que el vector de la densidad de corriente de la trayectoria de la corriente principal tenga un valor de componente distinto de cero paralelo a la longitud del catalizador estructurado, esto se lleva a cabo con un perfil de temperatura sustancialmente en aumento continuo, se proporciona un frente de reacción controlable. En una realización, el vector de la densidad de corriente tiene un valor de componente distinto de cero paralelo a la longitud del catalizador estructurado en el 70 % de la longitud del catalizador estructurado, preferiblemente en el 80 %, más preferiblemente en el 90 % e incluso más preferiblemente en el 95 %. Cabe señalar que el término "la longitud del catalizador estructurado" tiene la intención de indicar la dimensión del catalizador estructurado en la dirección del flujo del gas en la unidad de reactor que alberga el catalizador estructurado. En los catalizadores estructurados que se muestran en las Figuras, la longitud es la dirección longitudinal, es decir la dimensión más larga del mismo. Esto se indica mediante la flecha que indica z en algunas de las Figuras.

Según una realización del sistema reactor de reformado, cada uno de los al menos dos conductores se conduce a través de una carcasa de presión en un accesorio de manera que los al menos dos conductores están aislados eléctricamente de la carcasa de presión. El accesorio puede ser, en parte, de material plástico y/o cerámico. El término "accesorio" tiene la intención de indicar un dispositivo que permite conectar mecánicamente dos piezas de equipos en una configuración de soporte de presión. De ese modo, la presión dentro de la carcasa de presión se puede mantener incluso aunque los al menos dos conductores pasen a través de ella. Ejemplos no limitativos de los accesorios pueden ser un accesorio eléctricamente aislante, un accesorio dieléctrico, un sello de compresión de energía, un accesorio de compresión o una brida. La carcasa de presión normalmente comprende paredes laterales, paredes frontales, bridas y posiblemente otras partes. El término "cáscara de presión" tiene la intención de cubrir cualquiera de estos componentes.

En el caso de que el primer lecho de catalizador comprenda un catalizador estructurado, los accesorios se colocan en conexión con el primer extremo del mismo. Por ejemplo, los accesorios se colocan aguas arriba del primer extremo de la estructura macroscópica vistos en la dirección del gas de alimentación. En el caso de que el primer lecho de catalizador no comprenda un catalizador estructurado, los accesorios se sitúan preferiblemente en un extremo superior del primer lecho de catalizador visto desde la dirección del gas de alimentación. De este modo, la temperatura de los propios accesorios se mantendrá relativamente fría. La combinación de aislamiento térmico y los accesorios en el extremo relativamente frío de la carcasa de presión hace posible proporcionar una presión dentro de la carcasa de presión de más de 5 bar, a pesar de los accesorios que atraviesan las paredes de la carcasa de presión y a pesar del hecho de que la temperatura máxima del catalizador estructurado puede alcanzar aproximadamente 950°C. Si los accesorios no se mantuvieran relativamente fríos, habría riesgo de fallos mecánicos, tales como deformaciones, y sería probable una fuga de gas de la carcasa de presión. Además, se debe evitar la conexión eléctrica entre los al menos dos conductores y la carcasa de presión. Para ello, es importante evitar temperaturas excesivas del accesorio. Como ejemplo, el accesorio puede comprender un polímero, así como un accesorio de compresión.

En una realización, la carcasa de presión comprende además una o más entradas cerca de o en combinación con al menos uno de los accesorios para permitir que un gas refrigerante fluya sobre, alrededor, cerca o dentro de al menos un conductor dentro de la carcasa de presión. De esta manera, los conductores se enfrían y, por lo tanto, la temperatura que experimenta el accesorio se mantiene baja. Si no se usa el gas refrigerante, los conductores se pueden calentar por el gas de alimentación al sistema reactor de reformado, mediante calentamiento por resistencia del conductor debido a la corriente aplicada y/o a la conducción de calor desde el catalizador estructurado. El gas refrigerante podría, por ejemplo ser hidrógeno, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono o mezclas de los mismos. La temperatura del gas refrigerante a la entrada en la carcasa de presión puede ser, por ejemplo aproximadamente 100°C o 200°C o 250°C. En una realización, el(los) conductor(es) es(son) hueco(s) de modo que el gas refrigerante puede fluir a través del(de los) conductor(es) y enfriarlo(s) desde dentro. Manteniendo baja la temperatura del accesorio, por ejemplo alrededor de 100-200°C, es más fácil tener una configuración hermética. En una realización, una parte del gas de alimentación, tal como dióxido de carbono y/o vapor, se alimenta a la carcasa de presión como gas refrigerante. En otra realización, parte del gas de alimentación o un gas con la misma composición que el gas de alimentación se usa como gas refrigerante. Se observa que el gas de alimentación podría tener una temperatura de entrada alta y, por lo tanto, tener un efecto de calentamiento sobre al menos una parte del conductor, pero en este caso, el gas de alimentación forzaría un flujo de gas fuera de los accesorios y, por lo tanto, garantizaría que un gas más caliente, como el gas producto, no entrase en contacto con el accesorio.

En una realización, el material eléctricamente conductor del primer lecho de catalizador comprende una resistencia embebida en un material catalítico. Esta resistencia embebida puede tener cualquier forma apropiada de placas, espirales, varillas o similar, donde se colocan gránulos de catalizador con el material catalíticamente activo para rodear, o estar en estrecho contacto de otra manera con la resistencia embebida. Nuevamente, la planta de hidrógeno de la invención puede incluir cualquier número apropiado de suministros de energía y cualquier número apropiado de conductores que conectan el suministro/los suministros de energía y el material eléctricamente conductor, es decir la resistencia embebida. El material catalizador puede ser gránulos, extruidos o gránulos de catalizador que comprenden

un material de soporte y un material catalíticamente activo. El material catalizador puede comprender una combinación apropiada de soporte de catalizador y material catalíticamente activo o fase catalíticamente activa para facilitar la reacción endotérmica.

5 En una realización, la resistencia embebida soporta un revestimiento cerámico, en donde el revestimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo. Por lo tanto, la resistencia embebida puede, de manera similar al soporte macroscópico, estar revestida con un revestimiento cerámico para soportar directamente una fase catalíticamente activa mientras aún está embebida en el material catalizador. En esta realización, el material catalizador rodea la resistencia embebida y el primer lecho de catalizador comprende gránulos, extruidos o granulados de catalizador con material catalíticamente activo.

10 En una realización, el sistema reactor de reformado comprende además un segundo lecho de un segundo material catalizador aguas arriba del primer lecho de catalizador y dentro de la carcasa de presión. En la presente invención, el término "aguas arriba" se ve desde la dirección del flujo del gas de alimentación. Por lo tanto, el término "aguas arriba" tiene la intención de indicar en la presente invención que el gas de alimentación se dirige a través del lecho del segundo material catalizador antes de alcanzar el primer lecho de catalizador. Esto proporciona una situación en  
15 donde el segundo material catalizador se puede disponer para pre-reformar el gas de alimentación (según la reacción (iv) anterior), de modo que el sistema reactor de reformado proporciona pre-reformado y reformado con vapor dentro de una carcasa de presión. Esto también puede proporcionar una situación en donde los hidrocarburos en el gas de alimentación reaccionen con vapor y/o CO<sub>2</sub> sobre el segundo material catalizador (tal como según las reacciones (i)-(v) anteriores) y que el gas de proceso del primer lecho catalizador tenga un menor contenido de hidrocarburos que el  
20 gas de alimentación del segundo material catalizador. El segundo catalizador puede ser alternativa o adicionalmente un catalizador dispuesto para capturar también compuestos de azufre en el gas de alimentación. No es necesario proporcionar calentamiento específico al lecho del segundo material catalizador; sin embargo, el lecho del segundo material catalizador se puede calentar indirectamente si está muy cerca del catalizador estructurado. Alternativamente, se puede calentar el segundo material catalizador. Se observa que tanto el segundo lecho del segundo material  
25 catalizador como el primer lecho de catalizador están alojados ambos dentro de la carcasa de presión.

En una realización, donde el primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado, el sistema reactor de reformado comprende además un tercer material catalizador en la forma de gránulos, extruidos o gránulos de catalizador cargados dentro de los canales del catalizador estructurado. En esta realización, el sistema reactor de reformado tendrá un material catalíticamente activo en el revestimiento de la estructura macroscópica, así como un  
30 tercer material catalizador en forma de gránulos, extruidos o gránulos de catalizador dentro de los canales del catalizador estructurado. Esto permite potenciar la reactividad catalítica dentro de los canales, o segmentos de estos, del catalizador estructurado. Para aclarar la terminología usada en la presente invención, se observa que el término "catalizador estructurado" también se puede denominar como "un primer material catalizador" para distinguirlo del segundo y/o tercero y/o cuarto material catalizador.

35 Los gránulos se preparan, por ejemplo en dimensiones para que coincidan libremente con el tamaño de los canales para formar una única hilera de gránulos apilados unos sobre otros dentro de un canal de la estructura macroscópica. Alternativamente, los gránulos, extruidos o granulados se pueden preparar en una dimensión significativamente más pequeña que el tamaño del canal para formar un lecho empaquetado dentro de cada canal. Como se usa en la presente invención, el término "gránulo" tiene la intención de indicar cualquier estructura bien definida con una  
40 dimensión exterior máxima en el intervalo de milímetros o centímetros, mientras que "extruido" y "granulado" están destinados a definir un material catalizador con una dimensión exterior máxima definida dentro de un intervalo.

En una realización, se coloca un lecho de un cuarto material catalizador dentro de la carcasa de presión y aguas abajo del catalizador estructurado. Tal cuarto material catalizador puede estar en la forma de gránulos, extruidos o granulados de catalizador. De este modo, el cuarto material de catalizador se puede disponer para reducir la  
45 aproximación al equilibrio del gas que abandona el catalizador estructurado realizando un equilibrio pseudoadiabático de la reacción de reformado con vapor.

En una realización, el segundo, tercer y cuarto material catalizador son materiales catalizadores adecuados para la reacción de reformado con vapor, para la reacción de pre-reformado o para la reacción de desplazamiento del gas de agua. Ejemplos de tales catalizadores relevantes son Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO y  
50 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En una configuración donde se incluye una combinación del segundo, tercer y cuarto material catalizador en el sistema reactor de reformado, el catalizador de cada material catalizador puede ser diferente.

En una realización, el material catalizador del primer lecho de catalizador es un catalizador para el reformado con vapor. Ejemplos de catalizadores para el reformado con vapor son Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ir/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, CeO<sub>2</sub>, un metal noble sobre soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero también son concebibles  
55 otros catalizadores adecuados para el reformado.

En una realización, la unidad de separación de gases comprende una o más de las siguientes unidades: una unidad de separación instantánea, una unidad de lavado de CO<sub>2</sub>, una unidad de adsorción por presión oscilante, una membrana y/o una unidad de separación criogénica. Por separación instantánea se tiene la intención de indicar una unidad de separación de fases, en donde una corriente se divide en una fase líquida y en otra gaseosa cerca o en el

equilibrio termodinámico de fases a una temperatura dada.

Por lavado de CO<sub>2</sub> se tiene la intención de indicar a una unidad que usa un proceso, tal como la absorción química, para eliminar el CO<sub>2</sub> del gas de proceso. En la absorción química, el gas que contiene el CO<sub>2</sub> se hace pasar sobre un disolvente que reacciona con el CO<sub>2</sub> y de esta manera se une al mismo. La mayoría de los disolventes químicos son aminas, clasificadas como aminas primarias como la monoetanolamina (MEA) y la diglicolamina (DGA), aminas secundarias como la dietanolamina (DEA) y la diisopropanolamina (DIPA), o aminas terciarias como la trietanolamina (TEA) y la metildietanolamina (MDEA), pero también se pueden usar amoníaco y carbonatos alcalinos líquidos como K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaCO<sub>3</sub>.

Por adsorción oscilante se tiene la intención de indicar una unidad para adsorber compuestos seleccionados. En este tipo de equipos se establece un equilibrio dinámico entre la adsorción y la desorción de moléculas del gas sobre un material de adsorción. La adsorción de las moléculas del gas puede ser causada por efectos estéricos, cinéticos o de equilibrio. El mecanismo exacto estará determinado por el adsorbente usado, y la saturación de equilibrio dependerá de la temperatura y de la presión. Por lo general, el material adsorbente se trata con el gas mixto hasta casi la saturación de los compuestos más pesados y posteriormente necesitará de regeneración. La regeneración se puede hacer cambiando la presión o la temperatura. En la práctica, esto tiene la intención de indicar que se usa un proceso de al menos dos reactores, saturando el adsorbente a alta presión o baja temperatura inicialmente en un reactor y luego cambiando de reactor, ahora desorbiendo las moléculas adsorbidas del mismo reactor al disminuir la presión o aumentar la temperatura. Cuando la unidad funciona con cambios de presión, se denomina unidad de adsorción por presión oscilante, y cuando la unidad funciona con cambios de temperatura, se denomina unidad de adsorción por temperatura oscilante. La adsorción por presión oscilante puede generar una pureza de hidrógeno del 99,9 % o superior.

Por membrana se tiene la intención de indicar la separación sobre una barrera al menos parcialmente sólida, tal como un polímero, donde el transporte de las especies individuales del gas tiene lugar a diferentes velocidades definidas por su permeabilidad. Esto permite la concentración ascendente, o la dilución, de un componente en el agente de retención de la membrana. Por separación criogénica se tiene la intención de indicar un proceso que usa el cambio de fase de las diferentes especies presentes en el gas para separar los componentes individuales de una mezcla de gases mediante el control de la temperatura.

En una realización, la planta de hidrógeno comprende dos o más unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua. Tales unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua son, por ejemplo una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a alta temperatura, una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a media temperatura o una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura.

En una realización, la planta de hidrógeno comprende además una unidad calentadora para calentar el gas de alimentación aguas arriba del sistema reactor de reformado. El calentador puede ser un calentador de llama o un calentador calentado eléctricamente. En el caso de un calentador de llama, este puede ser accionado, al menos en parte, por los gases de escape procedentes de los procesos de separación.

En una realización, la planta de hidrógeno comprende además una unidad de purificación de gases y/o una unidad de pre-reformado aguas arriba del sistema reactor de reformado. La unidad de purificación de gases es, por ejemplo una unidad de desulfuración, tal como una unidad de hidrodeshulfuración.

En una realización, el sistema reactor de reformado comprende además un sistema de control dispuesto para controlar el suministro de energía eléctrica para garantizar que la temperatura del gas que sale de la carcasa de presión se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la conversión de los hidrocarburos en el gas de alimentación se encuentra en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la concentración molar seca de metano se encuentra en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la aproximación al equilibrio de la reacción de reformado con vapor se encuentra en un intervalo predeterminado. Normalmente, la temperatura máxima del gas se encuentra entre 500°C y 1.000°C, tal como entre 850°C y 1.000°C, tal como aproximadamente de 950°C, pero son concebibles incluso temperaturas más altas, por ejemplo hasta 1.300°C. Sin embargo, la temperatura máxima del gas que sale del sistema reactor de reformado puede ser tan baja como 500°C, por ejemplo, en el caso de que el sistema reactor de reformado sea del tipo de bayoneta. La temperatura máxima del gas se alcanzará cerca de la parte más aguas abajo del primer lecho de catalizador visto en la dirección del flujo del gas de alimentación.

El control de la fuente de alimentación eléctrica es el control de la salida eléctrica procedente de la fuente de alimentación. El control de la fuente de alimentación eléctrica se puede llevar a cabo, por ejemplo, como un control del voltaje y/o de la corriente procedente de la fuente de alimentación eléctrica, como un control de si la fuente de alimentación eléctrica está encendido o apagado o como una combinación de los mismos. La potencia suministrada al material eléctricamente conductor del primer lecho de catalizador puede ser en forma de corriente alterna o de corriente continua. En una realización, la energía transferida a la estructura macroscópica está en el intervalo de 1 a 50 kW/m<sup>2</sup>. Estos números son solo ejemplares y dependen de las dimensiones del catalizador estructurado. Sin embargo, las corrientes, voltajes y frecuencias disponibles industrialmente serán normalmente suficientes para calentar el catalizador estructurado. Si se usa corriente alterna, las frecuencias adecuadas podrían estar en el intervalo de 50 a 60 Hz. El voltaje entre los al menos dos electrodos puede ser cualquier voltaje apropiado dispuesto para

proporcionar el flujo de calor deseado. Si el voltaje es demasiado bajo, el flujo de calor se puede volver demasiado bajo, y si el voltaje es demasiado alto, aumenta el riesgo de arcos eléctricos. Valores ejemplares son, por ejemplo una tensión entre 50 y 4.000 V, tal como entre 100 y 1.000 V. Tales valores harán posible la compacidad de la estructura macroscópica y por tanto del sistema reactor. Además, la corriente que circula entre los electrodos a través de la estructura macroscópica puede ser cualquier corriente adecuada, que junto con el voltaje elegido proporcionará el flujo de calor deseado. La corriente puede, por ejemplo estar entre 100 y 2.000 A, tal como entre 200 y 1.500 A.

El intervalo de temperatura predeterminado del gas que sale de la carcasa de presión/del sistema reactor de reformado está preferiblemente en el intervalo de 500 a 1.300°C, preferiblemente en el intervalo de 800°C a 1.150°C, tal como de 900°C a 1.000°C. Preferiblemente, el intervalo de acercamiento al equilibrio de la reacción de reformado de metano con vapor está entre 1 y 60°C, más preferiblemente entre 5 y 30°C, lo más preferiblemente entre 5 y 20°C.

Para controlar la temperatura de una reacción, el calor añadido/eliminado de un sistema reactor de reformado se debe equilibrar con el calor consumido/producido por la reacción química. La adición/eliminación de calor se debe equilibrar con la velocidad de reacción y especialmente con el enfoque del equilibrio definido por  $\beta$ , donde  $\beta$  es la relación entre el cociente de reacción y la constante de equilibrio de una reacción. Un valor de  $\beta$  que se acerca a 1 tiene la intención de indicar que la mezcla de reacción está cerca del equilibrio y los valores que se acercan a 0 tienen la intención de indicar que la mezcla de reacción está lejos del equilibrio. En general, es deseable tener una velocidad de reacción lo más alta posible, que se logra a un bajo  $\beta$ , siempre que la temperatura se pueda controlar suficientemente en paralelo mediante el equilibrando de la demanda de la energía.

En el caso de la reacción endotérmica del reformado de metano con vapor, se debe añadir calor para garantizar que la reacción continúe, ya que de lo contrario se equilibrará la reacción y el valor  $\beta$  se aproximará a 1 y se ralentizará la reacción. Sin embargo, por otro lado, no es deseable si la temperatura aumenta más rápido de lo que puede hacerlo la velocidad de reacción, ya que la exposición de los hidrocarburos no convertidos a altas temperaturas puede dar como resultado la formación de carbono. Una buena forma de seguir este comportamiento es mediante la aproximación al equilibrio. La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado con vapor se encuentra calculando inicialmente el cociente de reacción ( $Q$ ) del gas dado como:

$$Q = \frac{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P^2$$

En la presente invención  $y_j$  es la fracción molar del compuesto  $j$ , y  $P$  es la presión total en bar. Esto se usa para determinar la temperatura de equilibrio ( $T_{\text{eq}}$ ) en donde el cociente de reacción dado es igual a la constante de equilibrio:

$$Q = K_{\text{SMR}}(T_{\text{eq}})$$

donde  $K_{\text{SMR}}$  es la constante de equilibrio termodinámico de la reacción de reformado de metano con vapor. La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado de metano con vapor ( $\Delta T_{\text{app, SMR}}$ ) se define entonces como:

$$\Delta T_{\text{app, SMR}} = T - T_{\text{eq}}$$

Donde  $T$  es la temperatura del gas que rodea al material catalizador usado, tal como el catalizador estructurado.

Para asegurar un buen desempeño de un catalizador de reformado con vapor, es deseable que el catalizador trabaje continuamente para disminuir  $\Delta T_{\text{app, SMR}}$ . Clásicamente, los SMR industriales a gran escala se han diseñado para obtener una aproximación al equilibrio de 5-20°C a la salida de los mismos.

Con la presente invención es posible controlar el flujo de calor y adaptarlo directamente al rendimiento cinético del catalizador estructurado, ya que estos son independientes hasta cierto punto.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para producir hidrógeno a partir de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos en una planta de hidrógeno. La planta de hidrógeno comprende un sistema reactor de reformado con una carcasa de presión que alberga un primer lecho de catalizador, donde el primer lecho de catalizador comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo. El material catalíticamente activo se dispone para catalizar el reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos. El sistema reactor de reformado está provisto de aislamiento térmico entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión. El proceso comprende las siguientes etapas:

- presurizar el gas de alimentación a una presión de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), preferiblemente entre 30 y 20 MPa (30 y 200 bar), más preferiblemente entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar),
- suministrar el gas de alimentación presurizado al sistema de reactor de reformado,
- permitir que el gas de alimentación experimente una reacción de reformado con vapor sobre el primer lecho de catalizador y expulsar un gas producto a alta presión del sistema reactor de reformado,

- 5       — calentar el material catalíticamente activo mediante el suministro de energía eléctrica a través de conductores eléctricos que conectan una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de la carcasa de presión al material eléctricamente conductor, permitiendo así que una corriente eléctrica atraviese el material eléctricamente conductor y calentando así al menos parte del primer lecho de catalizador a una temperatura de al menos 500°C,
- dejar que el gas producto entre en una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua aguas abajo del sistema reactor de reformado para generar un gas producto procedente de la reacción de desplazamiento del gas de agua,
- 10       — condensar el agua presente en el gas producto procedente de la reacción de desplazamiento del gas de agua y separar el agua en una etapa de separación instantánea, proporcionando así un gas producto seco procedente de la reacción de desplazamiento del gas de agua, y
- eliminar al menos CO<sub>2</sub> del gas producto seco procedente de la reacción de desplazamiento del gas de agua en una unidad de separación de gases aguas abajo de la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua.
- 15       El gas proporcionado por el proceso es un gas hidrógeno producido a partir de la etapa de eliminación del CO<sub>2</sub> del gas producto procedente de la reacción de desplazamiento del gas de agua. Cabe señalar que el gas de alimentación puede comprender gases de alimentación individuales, tales como vapor, gas de hidrocarburos, dióxido de carbono e hidrógeno, y que la etapa de presurizar el gas de alimentación puede comprender la presurización de forma individual de los gases de alimentación individuales. En una realización preferida, sustancialmente todos los gases de
- 20       alimentación individuales se presurizan aguas arriba del sistema reactor de reformado. El proceso proporciona ventajas similares a las descritas para el sistema reactor de reformado. Cabe señalar que el proceso puede comprender etapas adicionales llevadas a cabo aguas arriba o aguas abajo del sistema reactor de reformado, tales como purificación, presurización, calentamiento, enfriamiento, etc. adicionales para proporcionar el gas hidrógeno final.
- 25       Además, cabe señalar que el orden en que se escriben las etapas del proceso no es necesariamente el orden en que se llevan a cabo las etapas del proceso, ya que pueden ocurrir de forma simultánea dos o más etapas, o el orden puede ser diferente al indicado anteriormente.
- La etapa de separar el agua del gas de proceso es, por ejemplo una etapa de condensación del agua existente en el gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua y la separación de ésta en una etapa de separación instantánea, proporcionando así un gas producto seco de reacción de desplazamiento del gas de agua.
- 30       En una realización, el gas de alimentación se presuriza entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar) aguas arriba del sistema reactor de reformado. El gas hidrógeno que sale del sistema reactor de reformado, por lo tanto, en muchos casos se puede usar directamente, sin el uso de compresores o con el uso de menos compresores y/o de compresores menos complejos. Por ejemplo, el gas hidrógeno que sale de la planta de hidrógeno ya está presurizado a una presión
- 35       adecuada para ser introducido en una planta de amoníaco o en un hidrotratador de una planta de refinería sin presurización adicional. Por lo tanto, no habrá compresores aguas abajo del sistema reactor de reformado. Esto reduce el coste total de la planta con un sistema reactor de reformado de la invención.
- En una realización, el proceso comprende la etapa de calentar el gas de alimentación que entra en el sistema reactor de reformado entre 200°C y 700°C. Para los SMR calentados externamente, la temperatura del gas de alimentación normalmente se calentaría a una temperatura entre 450°C y 650°C; sin embargo, dado que el sistema reactor de reformado usado en el proceso es un sistema reactor de reformado calentado internamente, la temperatura del gas de alimentación puede ser tan baja como 200°C. Sin embargo, en todas las realizaciones, la temperatura y la presión del gas de alimentación se ajustan para garantizar que el gas de alimentación esté por encima del punto de rocío.
- 40       En una realización del proceso de la invención, el primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado que comprende una estructura macroscópica de material eléctricamente conductor, donde la estructura macroscópica soporta un revestimiento cerámico y donde el revestimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo. La estructura macroscópica se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la estructura macroscópica, de manera que la temperatura máxima de la estructura macroscópica se encuentre entre 500°C y 1.300°C. Preferiblemente, la temperatura máxima del catalizador estructurado se encuentra entre 700°C y 1.100°C, tal como
- 50       entre 900°C y 1.000°C. La temperatura máxima del catalizador estructurado depende del material de la estructura macroscópica; por lo tanto, si la estructura macroscópica es de aleación FeCr, que se funde a una temperatura de entre 1.380°C y 1.490°C (dependiendo de la aleación real), la temperatura máxima debe estar un poco por debajo del punto de fusión, tal como aproximadamente de 1.300°C si el punto de fusión de la estructura macroscópica es de aproximadamente 1.400°C, ya que el material se volverá blando y dúctil cuando se acerque al punto de fusión. La
- 55       temperatura máxima puede estar limitada adicionalmente por la durabilidad del revestimiento y del material catalíticamente activo.

En una realización, el proceso según la invención comprende además la etapa de introducir un gas refrigerante a través de una entrada a través de la carcasa de presión para permitir que un gas refrigerante fluya sobre al menos un conductor y/o accesorio para enfriar el área o zona alrededor de al menos un conductor. El gas refrigerante puede ser cualquier gas apropiado; ejemplos de tales gases son hidrógeno, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono o mezclas de los mismos. El gas refrigerante puede fluir a través del/de los conductor(es) y enfriarlo(s) desde dentro; en este caso, el(los) conductor(es) debe(n) ser hueco(s) para acomodar el gas refrigerante que fluye dentro de él(ellos). Como gas refrigerante se puede usar parte del gas de alimentación o un gas con la misma composición que el gas de alimentación.

En una realización del proceso, la velocidad espacial del gas, evaluada como flujo de gas en relación con el área superficial geométrica del catalizador estructurado, es entre 0,6 y 60  $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , tal como entre 3 y 17  $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , o entre 9 y 14  $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Dado en relación con el volumen ocupado por el catalizador estructurado, la velocidad espacial está entre 700  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$  y 70.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$ , tal como entre 3.500  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$  y 20.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , o entre 11.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$  y 16.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$ . Dado como una velocidad espacial relativa al volumen de catalizador activo, es decir, el volumen de revestimiento cerámico, está entre 6.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$  y 1.200.000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3/\text{h}$ . Operar dentro de estos intervalos de la velocidad espacial permite una conversión deseada. Cabe señalar que la velocidad espacial del gas tiene la intención de indicar la velocidad espacial del gas que entra al sistema reactor, es decir tanto el gas de alimentación como el gas de refrigeración.

Lo siguiente es una descripción detallada de las realizaciones de la invención representadas en los dibujos adjuntos. Las realizaciones son ejemplos y son tan detalladas como para comunicar claramente la invención. Sin embargo, la cantidad de detalles ofrecidos no tiene la intención de limitar las variaciones anticipadas de realizaciones; sino por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalencias y alternativas que caen dentro del alcance de la presente invención tal como se definen por las reivindicaciones adjuntas.

#### Breve descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra una planta de hidrógeno según una realización de la invención;

La Figura 2a muestra una sección transversal de una realización del sistema reactor de reformado de la invención con un catalizador estructurado que comprende una matriz de estructuras macroscópicas, en una sección transversal;

La Figura 2b muestra el sistema reactor de reformado de la Figura 2a con una parte de la carcasa de presión y de la capa de aislamiento térmico eliminadas;

La Figura 3 es una vista ampliada de una parte del sistema reactor de reformado;

La Figura 4 muestra una sección transversal esquemática de una realización del sistema reactor de reformado que comprende un catalizador estructurado;

Las Figuras 5 y 6 muestran una realización de un catalizador estructurado con un conjunto de estructuras macroscópicas vistas desde arriba y desde un lado, respectivamente;

La Figura 7a muestra una realización del catalizador estructurado de la invención;

La Figura 7b es un dibujo esquemático de una sección transversal de un catalizador estructurado con partes eléctricamente aislantes;

La Figura 8a muestra una realización de un catalizador estructurado para su uso en el sistema reactor de la invención;

La Figura 8b muestra el perfil de temperatura y densidad de corriente del catalizador estructurado que se muestra en la Figura 6a en función del efecto eléctrico transferido al catalizador estructurado;

Las Figuras 9a y 9b muestran los perfiles de la temperatura y de la conversión en función del efecto eléctrico transferido al catalizador estructurado; y

Las Figuras 10a y 10b muestran los resultados de la simulación para las temperaturas y la composición del gas a lo largo del catalizador estructurado.

#### Descripción detallada de las Figuras

A lo largo de las Figuras, números de referencia similares indican elementos similares.

La Figura 1 muestra una planta de hidrógeno 1.000 para producir hidrógeno de alta presión según una realización de la invención. La planta de hidrógeno 1.000 comprende un sistema reactor de reformado 100 para producir un gas de síntesis a partir de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos. Un gas de hidrocarburos 3 se comprime a un gas de hidrocarburos comprimido 5 en una unidad compresora 106. Normalmente, el gas de hidrocarburos 3 comprende  $\text{CH}_4$  y opcionalmente también hidrocarburos superiores en cantidades relativamente pequeñas, además de pequeñas cantidades de otros gases tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono y posiblemente también

algo de nitrógeno y argón. Así, un componente principal del gas de hidrocarburos 3 puede ser gas natural, gas ciudad, nafta o una mezcla de metano e hidrocarburos superiores.

Se añade hidrógeno  $H_2$  al gas de hidrocarburos comprimido 5 para obtener un primer gas de alimentación 8 que comprende hidrocarburos e hidrógeno. Por lo general, el hidrógeno añadido también se comprime (no mostrado en la Figura 1) antes de añadirse al gas de hidrocarburos comprimido 5. Alternativamente, el hidrógeno se añade aguas arriba de la unidad compresora 106 y, por lo tanto, también se comprime en la unidad compresora 106.

El primer gas de alimentación 8 se presuriza a una presión de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar) y se ha calentado (no mostrado en la Figura 1) a una temperatura de proceso adecuada. El primer gas de alimentación 8 se conduce a una unidad de purificación de gases opcional 110. La unidad de purificación de gases opcional 110 es, por ejemplo una unidad de eliminación de azufre, por ejemplo, en forma de una unidad de hidrosulfuración combinada con una unidad de absorción de azufre. Un gas purificado 9 sale de la unidad de purificación de gases opcional 110 y se calienta en un intercambiador de calor 115 hasta convertirse en un gas purificado calentado 9'. Se añade  $H_2O$  vapor al gas purificado calentado 9' para formar un segundo gas de alimentación 9" que se conduce a una unidad de pre-reformado opcional 120. Alternativamente, el  $H_2O$  vapor se añade directamente aguas abajo de la unidad de purificación de gases opcional 110 y posteriormente se calienta en el intercambiador de calor 120.

El  $H_2O$  vapor también se presuriza (no mostrado en la Figura 1) antes de añadirse al gas purificado calentado 9'. El segundo gas de alimentación 9" es, por lo tanto, un gas que comprende un gas de hidrocarburos con uno o más hidrocarburos mezclados con vapor, hidrógeno y posiblemente otros constituyentes. Normalmente, el segundo gas de alimentación 9" tiene una relación predeterminada de gas de hidrocarburos, vapor e hidrógeno, y potencialmente también dióxido de carbono.

En la unidad de pre-reformado 120, los hidrocarburos superiores en el segundo gas de alimentación 9" reaccionan con el vapor y se convierten en una mezcla de  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$  como un paso inicial en el proceso de producción de hidrógeno de alta presión. La presión del gas pre-reformado 11 que sale de la unidad de pre-reformado 120 es sustancialmente igual a la presión del gas 9" que entra en la unidad de pre-reformado 120. El gas pre-reformado 11 procedente de la unidad de pre-reformado 120 se calienta a una temperatura de proceso adecuada mediante intercambio de calor en un intercambiador de calor 125, generando así un tercer gas de alimentación 11' que se conduce a un sistema reactor de reformado 100.

El sistema reactor de reformado 100 comprende (no mostrado en la Figura 1) un primer lecho de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, donde el material catalíticamente activo se dispone para catalizar el reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos, una carcasa de presión (no mostrada en la Figura 1) que aloja el primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico (no mostrada en la Figura 1) entre el primer lecho de catalizador y la carcasa de presión, y al menos dos conductores eléctricamente (no mostrados en la Figura 1) conectados eléctricamente al material conductor y a una fuente de alimentación eléctrica (no mostrada en la Figura 1) colocada fuera de la carcasa de presión. La fuente de alimentación eléctrica se dimensiona para calentar al menos parte del primer lecho de catalizador a una temperatura de al menos  $500^\circ C$  haciendo pasar una corriente eléctrica a través del material eléctricamente conductor. La carcasa de presión tiene una presión de diseño de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), preferentemente entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar). Dentro del sistema reactor de reformado 100, el tercer gas de alimentación 11' se somete a reformado de metano con vapor, dando como resultado un gas producto 12 en la forma de un gas de síntesis. El gas producto 12 se enfría a un gas producto enfriado 12' con una temperatura de proceso adecuada en un intercambiador de calor 135 y posteriormente se conduce a dos unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua 130a, 130b con regulación de temperatura intermedia en un intercambiador de calor 145. En la Figura 1, se muestran dos unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua 130a, 130b, por ejemplo una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a alta temperatura 130a y una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura 130b pero la planta de hidrógeno 1.000 podría comprender solo una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua o más de dos unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua. Las unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua 130a, 130b se disponen para llevar a cabo la reacción de desplazamiento del gas de agua para convertir  $H_2O$  y  $CO$  en el gas producto enfriado 12' a  $H_2$  y  $CO_2$ . Esto da como resultado un gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua 13 procedente la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a alta temperatura 130a; el gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua 13 se enfría posteriormente a un gas producto enfriado de reacción de desplazamiento del gas de agua 13' que se envía a una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura 130b. El gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua 14 que sale de la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura 130b se enfría en un intercambiador de calor 155 para condensar el agua en el gas de proceso y la corriente resultante 14' se divide posteriormente en una fase gaseosa 15 y una fase líquida 18 en un separador instantáneo 140. La fase gaseosa 15 se conduce a una unidad de separación de gases 150 que puede ser una unidad de absorción por oscilación de presión, una unidad de lavado de  $CO_2$ , una membrana, una unidad de separación criogénica, una combinación de estas o cualquier otra unidad adecuada dispuesta para separar el  $H_2$  del gas restante o del gas de escape 17 que puede comprender  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$  y  $Ar$ . Los gases que salen de la unidad de separación de gases 150 son un gas de hidrógeno de alta presión 16 y un gas de escape 17. El gas de escape 17 normalmente será rico en  $CO_2$ .

El primer gas de alimentación 8 se presuriza antes de dejarlo entrar en la unidad de purificación de gases opcional 110, y los gases 9, 9', 9'', 11, 11', 12, 12', 13, 13', 14 y 14', 15 y 16 se comprimen a una presión de sustancialmente la misma presión que el primer gas de alimentación 8. Sin embargo, se debe prever que se producirá una pérdida de presión menor a través de la planta de hidrógeno 1.000, de modo que la presión del gas hidrógeno de alta presión 16 es de hasta aproximadamente un 5 % menos que la presión del primer gas de alimentación 8. Así, si la presión del gas hidrógeno 16 debe ser de aproximadamente 10 MPa (100 bar), la presión del primer gas de alimentación 8 debe ser preferiblemente de aproximadamente 10,5 MPa (105 bar).

La planta de hidrógeno 1.000 puede comprender además otros medios de calefacción, tal como otros intercambiadores de calor y/o un calentador de llama para calentar los gases dentro de la planta de hidrógeno 1.000. Para proporcionar un gas de alimentación a alta presión, puede estar presente uno o más compresores en la planta de hidrógeno aguas arriba de la unidad reactor 100, preferiblemente aguas arriba de la unidad de purificación de gases 110. De tales compresores, en la Figura 1 solo se muestra el compresor 106; sin embargo, se entiende que pueden existir más compresores, por ejemplo para comprimir las corrientes de entrada de hidrógeno H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

La Figura 2a muestra una sección transversal de una realización de un sistema reactor de reformado 100 según la invención. El sistema reactor de reformado 100 comprende un catalizador estructurado 10, dispuesto como un conjunto de estructuras macroscópicas 5. Cada estructura macroscópica 5 en el conjunto está revestida con un revestimiento cerámico impregnado con material catalíticamente activo. El sistema reactor de reformado 100 comprende además conductores 40, 40' conectados a una fuente de alimentación (no mostrada en las Figuras) y al catalizador estructurado 10, es decir, al conjunto de estructuras macroscópicas 5. Los conductores 40, 40' se conducen a través de la pared de una carcasa de presión 20 que aloja el catalizador estructurado y a través del material aislante 30 en el lado interior de la carcasa de presión, a través de los accesorios 50. Los conductores 40' están conectados al conjunto de estructuras macroscópicas 5 por rieles de contacto conductores 41.

En una realización, la fuente de alimentación eléctrica suministra un voltaje de 26 V y una corriente de 1.200 A. En otra realización, la fuente de alimentación eléctrica suministra un voltaje de 5 V y una corriente de 240 A. La corriente se conduce a través de los conductores eléctricos 40, 40' a los rieles de contacto conductores 41, y la corriente pasa a través del catalizador estructurado 10 desde un riel de contacto conductor 41, por ejemplo desde el riel de contacto conductor visto a la izquierda en la Figura 2a, hacia el otro riel de contacto del conductor 41, por ejemplo el riel de contacto conductor visto a la derecha en la Figura 2a. La corriente puede ser tanto corriente alterna, por ejemplo correr en alternancia en ambos sentidos, como corriente continua y correr en cualquiera de los dos sentidos.

Las estructuras macroscópicas 5 están hechas de material eléctricamente conductor. Especialmente preferida es la aleación kanthal que consiste en aluminio, hierro y cromo. El revestimiento cerámico, por ejemplo un óxido, revestido sobre los catalizadores de la estructura 5, se impregna con material catalíticamente activo. Los conductores 40, 40' están fabricados con materiales como hierro, aluminio, níquel, cobre o aleaciones de los mismos.

Durante el funcionamiento, el tercer gas de alimentación 11' entra en el sistema reactor de reformado 100 desde arriba como indica la flecha en la parte superior y el gas producto 12 sale del sistema reactor de reformado por la parte inferior del mismo como indica la flecha en la parte inferior.

La Figura 2b muestra el sistema reactor de reformado 100 de la Figura 2a con una parte de la carcasa de presión 20 y de la capa de aislamiento térmico 30 eliminadas y la Figura 3 es una vista ampliada de una parte del sistema reactor de reformado 100. En las Figuras 2b y 3, las conexiones entre los conductores 40' y los rieles de contacto conductores 41 se muestran más claramente que en la Figura 2a. Además, se ve que los conductores 40 atraviesan las paredes de la carcasa de presión en un accesorio 50, y que el conductor 40 se divide en tres conductores 40' dentro de la carcasa de presión. Cabe señalar que el número de conductores 40' puede ser cualquier número apropiado, tal como menor de tres o incluso mayor de tres.

En el sistema reactor de reformado 100 que se muestra en las Figuras 2a, 2b y 3, los conductores 40, 40' se hacen pasar a través de la pared de una carcasa de presión 20 que aloja los catalizadores estructurados y a través del material aislante 30 en el lado interior de la carcasa de presión, a través de los accesorios 50. El tercer gas de alimentación 11' para el reformado con vapor entra en el sistema reactor de reformado 100 a través de una entrada en el lado superior del sistema reactor de reformado 100 como se muestra con el número de referencia 11', y el gas producto 12 en forma de un gas reformado sale del sistema reactor de reformado 100 a través de una salida en la parte inferior del sistema reactor de reformado 100 como se muestra con el número de referencia 12. Además, una o más entradas adicionales (no mostradas en las Figuras 2a a 3) existen ventajosamente cerca o en combinación con los accesorios 50. Tales entradas adicionales permiten que un gas refrigerante fluya sobre, alrededor, cerca o dentro de al menos un conductor dentro de la carcasa de presión para reducir el calentamiento del accesorio. El gas refrigerante podría, por ejemplo ser hidrógeno, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono o mezclas de los mismos. La temperatura del gas refrigerante a la entrada en la carcasa de presión puede ser, por ejemplo unos 100°C.

En el sistema reactor de reformado 100 mostrado en las Figuras 2a a 3, el material inerte (no mostrado en las Figuras 2a-3) está ventajosamente presente entre el lado inferior del catalizador estructurado 10 y el fondo de la carcasa de presión. Además, el material inerte está ventajosamente presente entre los lados exteriores del catalizador estructurado 10 de las estructuras macroscópicas 5 y el material aislante 30. Así, un lado del material aislante 30 mira

hacia el lado interior de la carcasa de presión 20 y el otro lado del material aislante 30 mira hacia el material inerte. El material inerte es, por ejemplo material cerámico y puede estar en la forma de gránulos. El material inerte ayuda a controlar la caída de la presión a través del sistema reactor de reformado 100 y a controlar el flujo del gas a través del sistema reactor de reformado 100, de modo que el gas fluya sobre las superficies del catalizador estructurado 10.

5 La Figura 4 muestra una sección transversal esquemática de otra realización del sistema reactor de reformado 100' de una planta de hidrógeno según la invención. El sistema reactor de reformado 100' comprende un primer lecho de catalizador 10' que consiste en gránulos, extruidos o granulados de catalizador. El sistema reactor de reformado 100' comprende una carcasa de presión 20 y una capa de aislamiento térmico 80 entre el primer lecho de catalizador 10' y la carcasa de presión 20. Se puede usar material inerte 90 para llenar el hueco entre el primer lecho de catalizador 10' y la capa de aislamiento térmico 80 o la carcasa de presión 20. En la Figura 4, el material inerte 90 se indica mediante un área sombreada horizontalmente; el material inerte 90 puede estar en cualquier forma apropiada, por ejemplo en la forma de gránulos inertes, y es, por ejemplo de material cerámico. El material inerte 90 ayuda a controlar la caída de la presión a través del sistema reactor de reformado y a controlar el flujo del gas a través del sistema reactor de reformado. Además, el material inerte normalmente tiene un efecto de aislamiento térmico.

15 El sistema reactor de reformado 100' de la Figura 4 comprende además un material eléctricamente conductor en la forma de una resistencia embebida 95 embebida en el primer lecho de catalizador 10'. Esta resistencia embebida puede tener cualquier forma apropiada de placas, espirales, varillas o similar, colocada dentro o contra el material catalizador. En una realización, la resistencia embebida 95 soporta un revestimiento cerámico y el revestimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo. Por lo tanto, la resistencia embebida puede, de manera similar al soporte macroscópico, estar revestida con un revestimiento cerámico para soportar directamente una fase catalíticamente activa mientras aún está embebida en el primer lecho de catalizador. Por lo tanto, en esta realización, el primer lecho de catalizador rodea la resistencia embebida. El material catalizador del primer lecho de catalizador puede comprender una combinación apropiada de soporte catalítico y fase catalíticamente activa para facilitar la reacción endotérmica.

25 Las Figuras 5 y 6 muestran una realización de un catalizador estructurado que comprende un conjunto de estructuras macroscópicas vistas desde arriba y desde un lado, respectivamente. La Figura 5 muestra un catalizador estructurado 10 que comprende un conjunto de estructuras macroscópicas 5 vistas desde arriba, es decir como se ve desde la flecha 11' en las Figuras 2a y 2b. El conjunto tiene 6 filas, es decir 1a, 1b, 1c, 1d, 1e y 1f, de cinco estructuras macroscópicas 5. Las estructuras macroscópicas 5 en cada fila están conectadas a su(s) estructura(s) macroscópica(s) vecina(s) en la misma fila y las dos estructuras macroscópicas más externas en cada fila están conectadas a un riel de contacto conductor 41. Las estructuras macroscópicas vecinas 5 en una fila de estructuras macroscópicas están conectadas entre sí por medio de una pieza de conexión 3.

La Figura 6 muestra el catalizador estructurado 10 con un conjunto de estructuras macroscópicas 5 de la Figura 5 vistas desde un lado. A partir de la Figura 6, se puede ver que cada estructura macroscópica 5 se extiende longitudinalmente perpendicular a la sección transversal vista en la Figura 5. Cada estructura macroscópica 5 tiene una hendidura 60 cortada a lo largo de su dirección longitudinal (ver Figura 6). Por lo tanto, cuando es energizada por la fuente de energía, la corriente entra al conjunto de estructuras macroscópicas 5 a través de un riel de contacto conductor 41, se conduce a través de la primera estructura macroscópica 5 hacia abajo hasta el límite inferior de la hendidura 60 y posteriormente se conduce hacia arriba hacia una pieza de conexión 3 y hacia una estructura macroscópica vecina 5. La corriente se conduce así a través de una trayectoria en zigzag correspondiente, hacia abajo y hacia arriba, a través de cada estructura macroscópica 5 en cada fila 1a-1f de las estructuras macroscópicas 5 en el conjunto 10. Esta configuración aumenta ventajosamente la resistencia sobre el catalizador estructurado 10.

La Figura 7a muestra una realización de un catalizador estructurado 10 para su uso en una planta de hidrógeno de la invención, en una vista en perspectiva. El catalizador estructurado 10 comprende una estructura macroscópica que está revestida con un revestimiento cerámico impregnado con material catalíticamente activo. Dentro del catalizador estructurado hay canales 70 que se extienden a lo largo de la dirección longitudinal (mostrados por la flecha que indica 'h' en la Figura 7a) de la estructura macroscópica 5; los canales se definen por las paredes 75. Como se muestra en la Figura 7a, las paredes 75 definen un conjunto de canales cuadrados paralelos 70 cuando se ven desde la dirección del flujo indicada por la flecha 12. El catalizador estructurado 10 tiene un perímetro sustancialmente cuadrado cuando es visto desde arriba, definido por las longitudes de los bordes e1 y e2. Sin embargo, el perímetro también podría ser circular o de otra forma.

Las paredes 75 del catalizador estructurado 10 son de material extruido o impreso en 3D revestidas con un revestimiento cerámico, por ejemplo un óxido, que se ha revestido sobre la estructura macroscópica. En las Figuras no se muestra el revestimiento cerámico. El revestimiento cerámico se impregna con material catalíticamente activo. El revestimiento cerámico y, por tanto, el material catalíticamente activo está presente en todas las paredes dentro del catalizador estructurado 10 sobre las que fluye el flujo de gas durante el funcionamiento e interactúa con la superficie calentada del catalizador estructurado y el material catalíticamente activo.

Así, durante el uso en un sistema reactor de reformado 100 para el reformado con vapor, un gas de alimentación de hidrocarburos fluye a través de los canales 70 e interactúa con la superficie calentada del catalizador estructurado y con el material catalíticamente activo soportado por el revestimiento cerámico.

Se ha cortado una hendidura 60 en el catalizador estructurado 10 que se muestra en la Figura 7a. Esta hendidura 60 obliga a una corriente a realizar una trayectoria en zigzag, en este caso hacia abajo y luego hacia arriba, dentro de la estructura macroscópica, aumentando así la trayectoria de la corriente, la resistencia y, en consecuencia, el calor disipado dentro de la estructura macroscópica. La hendidura 60 dentro de la estructura macroscópica puede estar provista de material aislante embebido para garantizar que no fluya corriente en la dirección transversal de la hendidura 60.

Los canales 70 en el catalizador estructurado 5 están abiertos en ambos extremos. Al usar el catalizador estructurado en un sistema reactor de reformado, un gas de alimentación de hidrocarburo fluye a través de la unidad, en la dirección que muestran las flechas 11' y 12 en las Figuras 2a y 2b, y se calienta por contacto con las paredes 75 de los canales 70, y por radiación de calor. El calor inicia el proceso de reformado con vapor deseado. Las paredes 75 de los canales 70 pueden, por ejemplo tener un espesor de 0,5 mm, y el revestimiento cerámico revestido sobre las paredes 75 puede, por ejemplo tener un espesor de 0,1 mm. Aunque las flechas 11' y 12 (véanse las Figuras 2a y 2b) indican que el flujo del gas de alimentación de hidrocarburos es descendente, también es concebible la dirección opuesta del flujo, es decir un flujo ascendente.

La Figura 7b es un dibujo esquemático de una sección transversal de un catalizador estructurado 10' de la invención, con partes eléctricamente aislantes 60'. Las partes eléctricamente aislantes se muestran como partes sombreadas en la Figura 7b. En la realización mostrada en la Figura 7b, se cruzan tres piezas de aislamiento eléctrico 60' con el catalizador estructurado 10' en la mayor parte de su dirección longitudinal. Los conductores o conectores 7 se conectan al lado superior del catalizador estructurado 10' como se ve en la Figura 7b. Durante el uso del catalizador estructurado 10', los conductores 7 se conectan a una fuente de alimentación y un gas de alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con el catalizador estructurado 10'. Así, la corriente corre desde el primer conductor a través del catalizador estructurado 10' en una trayectoria en zigzag, es decir hacia abajo desde el primer conductor y alrededor del lado inferior de la primera parte del aislamiento eléctrico 60', luego hacia arriba y alrededor del lado superior de la parte central del aislamiento eléctrico 60', luego hacia abajo nuevamente y alrededor del lado inferior de la tercera parte del aislamiento eléctrico 60' y finalmente hacia arriba hasta el segundo conductor 7. Cabe señalar que es concebible cualquier número apropiado de partes eléctricamente aislantes 60'. Las partes eléctricamente aislantes 60' son macizas y de material eléctricamente aislante, por ejemplo vidrio, y se proporcionan en los cortes o en las hendiduras en la estructura macroscópica. Las partes de aislamiento eléctrico 60' aseguran que las partes de la estructura macroscópica en los lados de las partes de aislamiento eléctrico 60' se mantengan separadas entre sí. Cabe señalar que en todas las realizaciones, la dirección del flujo de gas puede ser la misma que la dirección de la corriente a través del catalizador estructurado, o puede ser diferente. En la realización de la Figura 7b, la dirección del flujo del gas es, por ejemplo desde el lado superior del catalizador estructurado 10' hacia el fondo del catalizador estructurado 10'; así, el flujo de corriente solo es el mismo que la dirección del flujo de gas en algunas partes del catalizador estructurado 10', mientras que la dirección de la corriente es transversal a la dirección del flujo del gas en algunas partes y opuesta (hacia arriba) en algunas partes.

La Figura 8a muestra una realización de un catalizador estructurado 10" para su uso en el sistema reactor de la invención. La Figura 8a muestra el catalizador estructurado 10" en una vista en perspectiva. Se puede ver que el catalizador estructurado 10" tiene una única hendidura vertical 60 a lo largo del eje longitudinal del catalizador 10" como se muestra en la Figura 8a. La hendidura vertical única 60 se extiende desde la parte superior del catalizador estructurado 10" hacia la parte inferior del mismo, a lo largo de aproximadamente el 90 % de la longitud del catalizador estructurado. La hendidura vertical única 60 se puede ver como parte del catalizador estructurado 10" en dos mitades. Cada una de estas dos mitades tiene cinco hendiduras horizontales 65. La hendidura vertical 60 y las hendiduras horizontales 65 funcionan para dirigir la corriente en una trayectoria en zigzag a través del catalizador estructurado.

La Figura 8b muestra la densidad de corriente del catalizador estructurado 10" mostrado en la Figura 8a en función del efecto eléctrico transferido al catalizador estructurado 10". La Figura 8b es el resultado de simulaciones de dinámica de fluidos computacionales multifísicas en el software Comsol de la distribución de la corriente en la estructura en la Figura 8a. En la Figura 8b, el catalizador estructurado 10" se ve desde un lado. Dos electrodos (no mostrados en la Figura 8b) se conectan al extremo superior del lado izquierdo del catalizador estructurado 10". Como se ilustra por la intensidad de la densidad de corriente, como se representa en la escala en la parte derecha de la Figura 8b, cuando se conecta una fuente de alimentación al catalizador estructurado 10", una corriente corre desde el extremo superior del mismo en forma de zigzag, debido a las hendiduras horizontales, hacia la parte inferior de la estructura del catalizador 10", hacia la parte posterior de la misma, es decir en el papel como se ve en la Figura 8b, y luego hacia arriba en forma de zigzag hacia el segundo electrodo. La temperatura del catalizador estructurado 10" depende de la densidad de corriente en todo el catalizador estructurado 10". Se puede ver en la Figura 8b que la densidad de corriente es más alta en los puntos finales de las hendiduras horizontales 65 en el catalizador estructurado 10". Estos puntos son puntos donde la trayectoria de la corriente gira de dirección, es decir, donde la corriente a través del catalizador estructurado 10" se fuerza o dirige en otra dirección. Además, se puede deducir que el vector de la densidad de corriente de la trayectoria de corriente principal tiene un valor de componente distinto de cero paralelo a la longitud del catalizador estructurado para más del 80 % de la estructura. En conclusión, está claro a partir de la Figura 8b que la trayectoria de la corriente principal se puede controlar en el catalizador estructurado. Esta característica permite el control del perfil de la temperatura dentro del catalizador estructurado.

Cabe señalar que, aunque los catalizadores estructurados que se muestran en las Figuras se muestran con canales con una sección transversal cuadrada, vistos perpendicularmente al eje z, es concebible cualquier forma apropiada de las secciones transversales de los canales. Por lo tanto, los canales del catalizador estructurado podrían ser alternativamente, por ejemplo triangulares, hexagonales, octogonales o circulares, donde se prefieren las formas triangulares, cuadradas y hexagonales.

Las Figuras 9a y 9b muestran los perfiles de temperatura y de conversión en función del efecto eléctrico transferido al catalizador estructurado. La Figura 7a es el resultado de una prueba de laboratorio de un sistema reactor a escala de laboratorio con una longitud de 12 cm y un volumen de 108 cm<sup>3</sup> de catalizador estructurado como se define por las paredes exteriores/lados del mismo y con la configuración como se representa en la Figura 1 donde los conductores de Cu se han soldado a los primeros 2 cm del monolito en los lados opuestos en el primer extremo. La presión de la carcasa de presión era de 0,35 MPa (3,5 bar), la temperatura de la entrada del gas de alimentación al sistema reactor era de aproximadamente 200°C. La composición del gas de alimentación fue el 31,8 % de CH<sub>4</sub>, el 2,4 % de H<sub>2</sub>, el 65,8 % de H<sub>2</sub>O y el flujo total del gas fue de 102,2 NI/h. Cabe señalar que el balance de energía es sustancialmente mejor a una escala mayor que en las condiciones experimentales a pequeña escala según los gráficos de la Figura 9a, debido a la gran pérdida de energía en esta escala relativamente pequeña. Sin embargo, está claro a partir de la Figura 9a que, al aumentar la potencia, aumentan tanto la conversión de metano como la temperatura. La temperatura supera los 900°C y la conversión de metano supera el 98 %.

La Figura 9b muestra un experimento similar al descrito anteriormente, pero con una presión de 2,1 MPa (21 bar). Una vez más, está claro a partir de la Figura 9b que, con el aumento de la energía, aumentan tanto la conversión de metano como la temperatura. La temperatura supera los 1.060°C y la conversión de metano supera el 95 %.

Las Figuras 10a y 10b muestran los resultados de la simulación de las temperaturas y de la composición del gas a lo largo del catalizador estructurado. Se simula un solo canal de un catalizador estructurado. La longitud del catalizador estructurado de esta simulación, y por lo tanto del canal único, es de 10 cm. Las condiciones dentro de la carcasa de presión/catalizador estructurado/canal son:

- Presión: 2,9 MPa (29 bar)
- T entrada: 466°C
- Flujo total: 30 NI/h
- Composición a la entrada del gas de alimentación al reactor/canal: 31,8 % metano, 8,8 % hidrógeno, 2,3 % dióxido de carbono y 57,1 % vapor.

En la Figura 10a, la temperatura de la pared del canal se indica por Tw y la temperatura en el centro del canal se indica por Tc. Tw y Tc se leen en la escala a la derecha de los gráficos. La conversión de metano está indicada por Cc y se lee en la escala a la izquierda de los gráficos.

De la Figura 10a se ve que la temperatura de la pared de un canal en el catalizador estructurado aumenta continuamente a lo largo de casi toda la longitud del catalizador estructurado. La temperatura es de aproximadamente 480°C en el primer extremo del catalizador estructurado (z = 0 cm) y de aproximadamente 1.020°C en el segundo extremo del catalizador estructurado (z = 10 cm). El aumento de la temperatura es más pronunciado en el primer 10 % del catalizador estructurado, y solo en el último porcentaje de la longitud del catalizador estructurado, la temperatura no cambia mucho. Así, cuando la corriente da la vuelta en el segundo extremo del catalizador estructurado, de bajar a subir en las Figuras 2a, 2b, 3, 6, 7a, 7b y 8a, la temperatura de las paredes de los canales del catalizador estructurado no cambia sustancialmente al aumentar los valores z. Sin embargo, la Figura 10a también muestra que la temperatura en el centro del canal sigue aumentando a lo largo de toda la longitud del catalizador estructurado. Se debe notar, sin embargo, que la temperatura en el centro del canal permanece sustancialmente constante durante el primer 5-7 % de la longitud del catalizador estructurado. Esto se debe al hecho de que la entrada de gas en el catalizador estructurado enfría el catalizador estructurado en la proximidad del primer extremo del mismo y debido al retraso del transporte de la energía térmica desde la pared hasta el centro del canal.

En la Figura 10a también se muestra la conversión de metano en el centro del canal del catalizador estructurado. Se puede ver que la conversión es cercana a cero para el primer 10-12 % de la longitud del canal y que la conversión aumenta posteriormente de forma monótona y alcanza un valor de aproximadamente el 85 %. Como se indicó anteriormente, los reactores a pequeña escala y las simulaciones de los mismos proporcionan números inferiores a los óptimos, y se puede lograr una conversión considerablemente mayor en un sistema reactor a escala real. Sin embargo, la simulación proporciona información sobre las tendencias de la velocidad de la conversión y de la temperatura en todo el catalizador estructurado.

La Figura 10b muestra las presiones parciales de los principales gases activos dentro del canal del catalizador estructurado de la Figura 10a. De la Figura 10b, es claro que las presiones parciales del vapor y del metano disminuyen considerablemente a lo largo del canal del catalizador estructurado, mientras que las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono aumentan considerablemente. Además, la presión parcial del dióxido de carbono aumenta

ligeramente a lo largo del catalizador estructurado, pero disminuye hacia temperaturas más altas donde se favorece termodinámicamente la reacción inversa del desplazamiento del gas de agua.

### Ejemplos

Si bien la invención se ha ilustrado mediante una descripción de varias realizaciones y ejemplos, mientras que estas realizaciones y ejemplos se han descrito con considerable detalle, no es la intención del solicitante restringir o limitar de manera alguna el alcance de las reivindicaciones adjuntas a tal detalle. Las ventajas y modificaciones adicionales se mostrarán fácilmente a los expertos en la técnica. Por lo tanto, la invención en sus aspectos más amplios no se limita a los detalles específicos, métodos representativos y ejemplos ilustrativos mostrados y descritos. En consecuencia, se pueden hacer variaciones de dichos detalles sin apartarse del alcance del concepto inventivo general del solicitante.

Los ejemplos descritos a continuación se refieren a plantas de hidrógeno con un sistema reactor de reformado que comprende un catalizador estructurado. Tales sistemas de reactores de reformado son sistemas de reactor de reformado compactos ya que los soportes macroscópicos compactos tienen un alto flujo térmico cuando se alimentan por una fuente de energía. Además, cabe señalar que las dimensiones de los catalizadores estructurados se pueden elegir con relativa libertad, de modo que el catalizador estructurado puede tener una forma exterior casi cúbica o puede ser más ancho que su altura.

Todos los ejemplos describen condiciones de operación con alta presión, que varía de 2,8 MPa a 18,2 MPa (28 bar a 182 bar). Dichas altas presiones dentro de la planta de hidrógeno son posibles gracias a la configuración del sistema reactor de reformado 100 y a que el catalizador estructurado dentro del sistema reactor de reformado 100 tiene un alto flujo térmico al ser alimentado por una fuente de energía, en cierta medida a que está térmicamente aislado de la carcasa de presión, y a que la caída de la presión a través del sistema reactor de reformado 100 es muy baja en comparación con un SMR. La estructura macroscópica de material eléctricamente conductor obtendrá la temperatura más alta dentro del sistema reactor de reformado 100, mientras que la carcasa de presión tendrá una temperatura significativamente más baja debido al aislamiento térmico entre el catalizador estructurado y la carcasa de presión. Idealmente, la temperatura de la carcasa de presión no excederá los 500°C. Cuando se necesita gas producto con una presión alta, tal como 3 MPa (30 bar) o más, el gas producto que sale del sistema reactor de reformado se puede usar, en muchos casos, directamente, sin el uso de compresores. Esto se debe a la posibilidad de presurizar el gas de alimentación aguas arriba del sistema reactor de reformado. Presurizar el gas de alimentación requerirá menos energía que para el gas producto ya que el volumen de la alimentación es menor que el volumen del gas producto y a que la reacción de reformado con vapor tiene una producción neta de moléculas. Además, se puede bombear uno de los componentes del gas de alimentación, lo que requiere mucha menos energía en comparación con la compresión del gas.

En todos los ejemplos que se describen a continuación, el gas de alimentación entra en el sistema reactor de reformado y fluye a través del catalizador estructurado alojado en él. Cuando la capa de aislamiento térmico del sistema reactor de reformado es un material aislante térmico, el material aislante térmico generalmente ocupa la mayor parte del hueco entre el catalizador estructurado y la carcasa de presión a lo largo de las paredes de la carcasa de presión, de modo que el gas de alimentación se ve obligado a fluir a lo largo de las paredes de la estructura macroscópica en su trayectoria a través de la carcasa de presión.

En los siguientes ejemplos, los catalizadores estructurados descritos en estos ejemplos comprenden una o más estructuras macroscópicas. La una o más estructuras macroscópicas de los siguientes ejemplos soportan un revestimiento cerámico que soporta un material catalíticamente activo. Ventajosamente, sustancialmente toda la superficie de la estructura macroscópica soporta el revestimiento cerámico que soporta el material catalíticamente activo; sin embargo, en los puntos de conexión, por ejemplo entre dos estructuras macroscópicas adyacentes o entre una estructura macroscópica y un conductor, la estructura macroscópica puede estar libre de revestimiento cerámico para facilitar la conexión entre un conductor y la estructura macroscópica.

#### Ejemplo 1:

En la Tabla 1 mostrada a continuación se da un ejemplo de cálculo del proceso de la invención. En la Tabla 1 mostrada a continuación se da la composición de un tercer gas de alimentación 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100. El tercer gas de alimentación 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100 es un gas pre-reformado. Se ha presurizado a una presión de 2,8 MPa (28 bar), es decir 28 kg/cm<sup>2</sup>-g, y tiene una temperatura de 500°C.

Dentro del sistema reactor de reformado 100, se coloca un catalizador estructurado que comprende un conjunto de nueve estructuras macroscópicas con una sección transversal cuadrada y cada estructura macroscópica tiene un tamaño de 0,53 x 0,53 x 2,3 metros. Cada estructura macroscópica tiene adicionalmente 17.778 canales con una sección transversal cuadrada con una longitud de lado o borde de 0,32 cm. Cada estructura macroscópica tiene hendiduras paralelas a la dirección longitudinal de la misma, de modo que se forman grupos de 5 x 5 canales. Los grupos se aíslan individualmente del grupo vecino, excepto en los extremos, de modo que la trayectoria actual a través de la estructura macroscópica es una trayectoria en zigzag. Se aplican una corriente de 200 A y un voltaje de aprox. 5,5 kV a cada estructura macroscópica en el sistema reactor de reformado de la invención para calentar el catalizador

estructurado y por lo tanto al gas que pasa a través del catalizador estructurado, lo que corresponde a una potencia suministrada en los catalizadores estructurados de 9.899 kW. Si se prefiere, las nueve estructuras macroscópicas se pueden acoplar en paralelo en grupos de tres en lugar de acoplarse las nueve en serie, lo que disminuirá el voltaje a aprox. 1,8 kV, o incluso acoplarse en paralelo como monolitos individuales que requerirían un voltaje de aprox. 0,6 kV. Esto se debe elegir según la configuración más adecuada de la fuente de alimentación asociada.

El sistema reactor de reformado 100 de la configuración actual tiene un diámetro interno total del sistema reactor de reformado de 3,2 m y una altura interna total de 5,5 m cuando el sistema reactor de reformado 100 está hecho como un sistema reactor cilíndrico con cabezas esféricas. En esta configuración específica, las estructuras macroscópicas se colocan en una orientación cuadrada con una longitud diagonal de 2,3 m. En todos los ejemplos descritos en la presente invención, excepto en el Ejemplo Comparativo, el material inerte se coloca alrededor del catalizador estructurado para cerrar el hueco con el material aislante, adyacente a la carcasa de presión. El material aislante del Ejemplo 1 tiene forma cilíndrica con un diámetro interior de 2,5 m y un espesor de 0,35 m.

Durante el paso del tercer gas de alimentación 11' a través del sistema reactor de reformado 100, el tercer gas de alimentación 11' se calienta por el catalizador estructurado y se reforma con vapor a un gas producto 12 con una temperatura de salida de 963°C.

Tabla 1

|                                                           |                     |              |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------------|
| Tamaño de la estructura macroscópica:                     |                     |              |
| Tamaño del borde [m]                                      |                     | 0,53         |
| Altura [m]                                                |                     | 2,3          |
| Número de estructuras macroscópicas                       |                     | 9            |
| Volumen total del catalizador estructurado [L]            |                     | 5.888        |
| Altura del catalizador estructurado/longitud diagonal [-] |                     | 1,02         |
|                                                           | Gas de alimentación | Gas producto |
| T [°C]                                                    | 500                 | 963          |
| P [kg/cm <sup>2</sup> ·g]                                 | 27,97               | 27,47        |
| CO <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 168                 | 727          |
| N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 26                  | 26           |
| CH <sub>4</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 2.630               | 164          |
| H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 590                 | 8.545        |
| CO [Nm <sup>3</sup> /h]                                   | 1                   | 1.907        |
| H <sub>2</sub> O [Nm <sup>3</sup> /h]                     | 8.046               | 5.022        |
| Flujo total [Nm <sup>3</sup> /h]                          | 11.461              | 16.391       |
| ΔT <sub>app, SMR</sub> [°C]                               |                     | 10           |
| Potencia [kW]                                             | 9.899               |              |
| Flujo de calor [kW/m <sup>2</sup> ]                       | 2.2                 |              |
| Velocidad espacial [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]   | 1.950               |              |

#### Ejemplo 2:

En la Tabla 2 mostrada a continuación se da un ejemplo de cálculo del proceso de la invención. En la Tabla 2 mostrada a continuación se da la composición de un tercer gas de alimentación 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100. El tercer gas de alimentación 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100 es un gas pre-reformado. Se ha presurizado a una presión de 2,8 MPa (28 bar), es decir 28 kg/cm<sup>2</sup>·g, y tiene una temperatura de 500°C.

Dentro del sistema reactor de reformado 100, se coloca un catalizador estructurado que comprende 1 estructura macroscópica con una sección transversal cuadrada que tiene un tamaño de 0,4 x 0,4 x 0,35 metros. La estructura macroscópica tiene además 10.000 canales con una sección transversal cuadrada con una longitud de lado o borde de 0,32 cm. La estructura macroscópica tiene hendiduras paralelas a la dirección longitudinal de la misma, de modo que se forman grupos de 5 x 5 canales. Los grupos están aislados individualmente del grupo vecino, excepto en los

extremos, de modo que la trayectoria actual a través de la estructura macroscópica es una trayectoria en zigzag. Se aplican una corriente de 200 A y un voltaje de aprox. 500 V a la estructura macroscópica en el sistema reactor de reformado de la invención para calentar el catalizador estructurado y por tanto al gas que pasa por el catalizador estructurado, correspondiente a una potencia depositada en el catalizador estructurado de 99 kW.

- 5 El sistema reactor de reformado 100 en la configuración actual tiene un diámetro interno total del sistema reactor de reformado de 1,2 m y una altura interna total de 1,5 m cuando el sistema reactor de reformado está hecho como un sistema reactor cilíndrico con cabezas esféricas. En esta configuración específica, el catalizador estructurado tiene una longitud diagonal de 0,6 m. Se coloca material inerte alrededor de los catalizadores estructurados para cerrar el hueco con el material aislante que tiene un diámetro interno de 0,6 m y un espesor de 0,3 m.
- 10 Durante el paso del tercer gas de alimentación 11' a través del sistema reactor de reformado 100, el tercer gas de alimentación 11' se calienta por el catalizador estructurado y se reforma con vapor a un gas producto 12 con una temperatura de salida de 963°C.

Tabla 2

|                                                           |                     |              |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------------|
| Tamaño de la estructura macroscópica:                     |                     |              |
| Tamaño del borde [m]                                      |                     | 0,4          |
| Altura [m]                                                |                     | 0,35         |
| Número de estructuras macroscópicas                       |                     | 1            |
| Volumen total del catalizador estructurado [L]            |                     | 55,4         |
| Altura del catalizador estructurado/longitud diagonal [-] |                     | 0,61         |
|                                                           | Gas de alimentación | Gas producto |
| T [°C]                                                    | 500                 | 963          |
| P [kg/cm <sup>2</sup> ·g]                                 | 27,97               | 27,47        |
| CO <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 1,7                 | 7,3          |
| N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 0,3                 | 0,3          |
| CH <sub>4</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 26,3                | 1,6          |
| H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 5,9                 | 85,4         |
| CO [Nm <sup>3</sup> /h]                                   | 0                   | 19,1         |
| H <sub>2</sub> O [Nm <sup>3</sup> /h]                     | 80,5                | 50,2         |
| Caudal total [Nm <sup>3</sup> /h]                         | 114,7               | 163,9        |
| $\Delta T_{app,SMR}$ [°C]                                 |                     | 10           |
| Potencia [kW]                                             | 99                  |              |
| Flujo de calor [kW/m <sup>2</sup> ]                       | 2,2                 |              |
| Velocidad espacial [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]   | 2.071               |              |

#### 15 Ejemplo 3:

En la Tabla 3 mostrada a continuación se da un ejemplo de cálculo del proceso dentro del sistema reactor de reformado de la planta de hidrógeno. El tercer gas de alimentación 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100 puede ser un gas pre-reformado. Se ha presurizado a una presión de 9,7 MPa (97 bar), es decir 97 kg/cm<sup>2</sup>·g, y tiene una temperatura de 500°C.

- 20 Dentro del sistema reactor de reformado 100, se coloca en un conjunto de catalizador estructurado que comprende nueve estructuras macroscópicas con una sección transversal cuadrada y cada estructura macroscópica tiene un tamaño de 0,53 x 0,53 x 2,3 metros. Cada estructura macroscópica tiene adicionalmente 17.778 canales con una sección transversal cuadrada con una longitud de lado o borde de 0,32 cm. Cada estructura macroscópica tiene hendiduras paralelas a la dirección longitudinal de la misma, de modo que se forman grupos de 5 x 5 canales. Los
- 25 grupos están aislados individualmente del grupo vecino, excepto de los extremos, de modo que la trayectoria de la corriente a través de la estructura macroscópica es una trayectoria en zigzag. Se aplican una corriente de 200 A y un voltaje de aprox. 5,5 kV a cada estructura macroscópica en el sistema reactor de reformado de la invención para

calentar el catalizador estructurado y por lo tanto al gas que pasa a través del catalizador estructurado, correspondiente a una potencia depositada en el catalizador estructurado de 9.899 kW. Si se prefiere, las nueve estructuras macroscópicas se pueden acoplar en paralelo en grupos de tres en lugar de acoplarse las nueve en serie, lo que disminuirá el voltaje a aprox. 1,8 kV, o incluso acoplarlas en paralelo como monolitos individuales que requerirían un voltaje de aprox. 0,6 kV. Esto se debe elegir según la configuración más adecuada de la fuente de alimentación asociada.

El sistema reactor de reformado 100 de la configuración actual podría tener un diámetro interno total del sistema reactor de reformado de 3,2 m y una altura interna total de 5,5 m cuando el sistema reactor de reformado 100 se hace como un sistema reactor de reformado cilíndrico con cabezas esféricas. En esta configuración específica, las estructuras macroscópicas 5 se colocan en una orientación cuadrada con una longitud diagonal de 2,3 m. Se coloca material inerte alrededor del catalizador estructurado para cerrar el hueco con el material aislante que tiene un diámetro interno de 2,5 m y un espesor de 0,35 m.

Durante el paso del gas 11' a través del sistema reactor de reformado 100, el gas 11' se calienta por el catalizador estructurado y sufre reformado con vapor a un gas producto 12 con una temperatura de salida de 1.115°C.

Dado que el gas producto 12 que sale del sistema reactor de reformado está presurizado a una presión de 9,7 MPa (97 bar), no se necesitarán compresores aguas abajo del sistema reactor de reformado 100 cuando se requiera un gas producto a alta presión con una presión de aproximadamente 10 MPa (100 bar) o inferior. Esto reduce el coste global de una planta de la invención en comparación con una planta estándar con compresores aguas abajo de la unidad de reformado con vapor.

Tabla 3

|                                                           |         |                 |
|-----------------------------------------------------------|---------|-----------------|
| Tamaño de la estructura macroscópica:                     |         |                 |
| Tamaño del borde [m]                                      |         | 0,53            |
| Altura [m]                                                |         | 2,3             |
| Número de estructuras macroscópicas                       |         | 9               |
| Volumen total del catalizador estructurado [L]            |         | 5888            |
| Altura del catalizador estructurado/longitud diagonal [-] |         | 1,01            |
|                                                           | Gas 11' | Gas producto 12 |
| T [°C]                                                    | 500     | 1115            |
| P [kg/cm <sup>2</sup> ·g]                                 | 96,97   | 96,47           |
| CO <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 111     | 510             |
| N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 23      | 23              |
| CH <sub>4</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 2.337   | 143             |
| H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 372     | 7.354           |
| CO [Nm <sup>3</sup> /h]                                   | 1       | 1.796           |
| H <sub>2</sub> O [Nm <sup>3</sup> /h]                     | 7.111   | 4.518           |
| Caudal total [Nm <sup>3</sup> /h]                         | 9.955   | 14.344          |
| ΔT <sub>app,SMR</sub> [°C]                                |         | 10              |
| Potencia [kW]                                             | 9.899   |                 |
| Flujo de calor [kW/m <sup>2</sup> ]                       | 2,2     |                 |
| Velocidad espacial [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h]   | 1.691   |                 |

## Ejemplo 4:

En la Tabla 3 mostrada a continuación se da un ejemplo de cálculo del proceso dentro de un sistema reactor de reformado 100 de la planta de hidrógeno 1.000 de la invención. El gas 11' que entra en el sistema reactor de reformado 100 puede ser un gas pre-reformado. Se ha presurizado a una presión de 18,05 MPa (180,5 bar) y tiene una temperatura de 500°C.

Dentro del sistema reactor de reformado 100, se coloca un catalizador estructurado 10 que comprende un conjunto de nueve estructuras macroscópicas 5 con una sección transversal cuadrada y cada estructura macroscópica 5 tiene un tamaño de 0,53 x 0,53 x 2,3 metros. Cada estructura macroscópica tiene adicionalmente 17.778 canales con una sección transversal cuadrada con una longitud de lado o borde de 0,32 cm. Cada estructura macroscópica 5 tiene hendiduras paralelas a su dirección longitudinal, de modo que se forman grupos de cinco x cinco canales. Los grupos están aislados individualmente del grupo vecino, excepto en los extremos, de manera que la trayectoria de la corriente a través de la estructura macroscópica tiene una trayectoria en zigzag. Se aplican una corriente de 200 A y un voltaje de aprox. 5,5 kV a cada estructura macroscópica 5 en el sistema reactor de reformado 100 de la invención para calentar el catalizador estructurado y por lo tanto al gas que pasa por el catalizador estructurado, correspondiente a una potencia depositada en el catalizador estructurado de 9.899 kW. Si se prefiere, las nueve estructuras macroscópicas se pueden acoplar en paralelo en grupos de tres en lugar de acoplarse las nueve en serie, lo que disminuirá el voltaje a aprox. 1,8 kV, o incluso acoplarse en paralelo como monolitos individuales que requerirían un voltaje de aprox. 0,6 kV. Esto se debe elegir según la configuración más adecuada de la fuente de alimentación asociada.

El sistema reactor de reformado 100 en la configuración actual podría tener un diámetro interno total del sistema reactor de reformado de 3,2 m y una altura interna total de 5,5 m cuando el sistema reactor de reformado 100 se hace como un sistema reactor de reformado cilíndrico con cabezas esféricas. En esta configuración específica, las estructuras macroscópicas se colocan en una orientación cuadrada con una longitud diagonal de 2,3 m. Se coloca material inerte alrededor del catalizador estructurado para cerrar el hueco con el material aislante que tiene un diámetro interno de 2,5 m y un espesor de 0,35 m.

Durante el paso del gas 11' a través del sistema reactor de reformado 100, el gas 11' se calienta por el catalizador estructurado y sufre reformado con vapor a un gas producto 12 con una temperatura de salida de 1.236°C. Los flujos totales del gas 11' y del gas producto 12 son menores que el flujo total del gas en el Ejemplo 3.

Dado que el gas producto 12 que sale del sistema reactor de reformado ya está presurizado a una presión de 18,1 MPa (181 bar), este gas es adecuado para ser introducido, por ejemplo a un hidrotratador de una planta de refinería sin presurización adicional. Por lo tanto, no se necesitarán compresores entre el sistema reactor de reformado y el hidrotratador de la planta de refinería. Esto reduce el coste total de la planta con un sistema reactor de reformado de la invención.

Tabla 4

| Tamaño de la estructura macroscópica:                     |         |                 |
|-----------------------------------------------------------|---------|-----------------|
| Tamaño del borde [m]                                      |         | 0,53            |
| Altura [m]                                                |         | 2,3             |
| Número de estructuras macroscópicas                       |         | 9               |
| Volumen total del catalizador estructurado [L]            |         | 5.888           |
| Altura del catalizador estructurado/longitud diagonal [-] |         | 1,01            |
|                                                           | Gas 11' | Gas producto 12 |
| T [°C]                                                    | 500     | 1.236           |
| P [kg/cm <sup>2</sup> g]                                  | 180,5   | 180             |
| CO <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 86      | 395             |
| N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 21      | 21              |
| CH <sub>4</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                      | 2.116   | 95              |
| H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                       | 279     | 6.651           |
| CO [Nm <sup>3</sup> /h]                                   | 0       | 1.713           |
| H <sub>2</sub> O [Nm <sup>3</sup> /h]                     | 6.424   | 4.094           |
| Flujo total [Nm <sup>3</sup> /h]                          | 8.926   | 12.969          |

|                                                         |       |    |
|---------------------------------------------------------|-------|----|
| $\Delta T_{app,SMR}$ [°C]                               |       | 10 |
| Potencia [kW]                                           | 9.899 |    |
| Flujo de calor [kW/m <sup>2</sup> ]                     | 2,2   |    |
| Velocidad espacial [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /h] | 1.516 |    |

## Ejemplo 5:

En la Tabla 5 se da un ejemplo de una planta de hidrógeno, que muestra la composición del gas en lugares relevantes de la planta química. El cálculo ilustra cómo la durabilidad de la alta presión y de la temperatura del sistema reactor de reformado calentado eléctricamente permite una alta temperatura de reformado y, en consecuencia, una alta conversión de metano a alta presión. Se usan varias operaciones unitarias además de las que se muestran en la Tabla 5, que incluyen precalentamiento, desulfuración, enfriamiento, intercambiadores de calor y separaciones de fases. Un experto en la técnica en el diseño de una planta de reformado podrá insertarlos según sea necesario. La siguiente Tabla 5 se refiere a una planta de hidrógeno 1.000 con dos unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua 130a, 130b y enfriamiento del gas entre el sistema reactor de reformado 100 y la primera unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua 130a.

Tabla 5

|                                                    | Primer gas de alimentación 8 | Gas 11' al sistema reactor de reformado 10 | Gas 12 del sistema reactor de reformado 10 | Gas enfriado 12 a la primera unidad WGS 130a | Gas 13 a la segunda unidad WGS 130b | Gas 14' a la unidad de separación de gases 150 | Gas producto 16 |
|----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|
| T [°C]                                             | 450                          | 450                                        | 1.088                                      | 340                                          | 238                                 | 40                                             | 40              |
| P [kg/cm <sup>2</sup> g]                           | 104                          |                                            | 99,6                                       | 99,6                                         |                                     | 96,9                                           | 96,2            |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [Nm <sup>3</sup> /h] | 238                          | 0                                          | 0                                          | 0                                            | 0                                   | 0                                              | 0               |
| CH <sub>4</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]               | 26.319                       | 25.861                                     | 1.721                                      | 1.721                                        | 1.721                               | 1.721                                          | 1.720           |
| CO [Nm <sup>3</sup> /h]                            | 0                            | 7                                          | 18.657                                     | 18.657                                       | 4.741                               | 877                                            | 877             |
| CO <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]               | 416                          | 1.425                                      | 6.915                                      | 6.915                                        | 20.831                              | 24.694                                         | 21              |
| H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                | 621                          | 4.354                                      | 82.264                                     | 82.264                                       | 96.180                              | 100.045                                        | 100.000         |
| N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]                | 193                          | 193                                        | 193                                        | 193                                          | 193                                 | 193                                            | 193             |
| H <sub>2</sub> O [Nm <sup>3</sup> /h]              | 94.066                       | 92.043                                     | 62.413                                     | 62.413                                       | 48.493                              | 105                                            | 105             |

## REIVINDICACIONES

1. Una planta de hidrógeno para producir hidrógeno, comprendiendo dicha planta de hidrógeno:

- un sistema reactor de reformado que comprende un primer lecho de catalizador que comprende un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, estando dispuesto dicho material catalíticamente activo para catalizar el reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos, una carcasa de presión que aloja dicho primer lecho de catalizador, una capa de aislamiento térmico entre dicho primer lecho de catalizador y dicha carcasa de presión, y al menos dos conductores conectados eléctricamente a dicho material eléctricamente conductor y a una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de dicha carcasa de presión, donde dicha fuente de alimentación eléctrica se dimensiona para calentar al menos parte de dicho primer lecho de catalizador a una temperatura de al menos 500°C haciendo pasar una corriente eléctrica a través de dicho material eléctricamente conductor, donde dicha carcasa de presión tiene una presión de diseño de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar), preferiblemente entre 3 y 20 MPa (30 y 200 bar), más preferiblemente entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar),

- una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua abajo del sistema reactor de reformado, y

- una unidad de separación de gases aguas abajo de la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua.

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

3. Una planta de hidrógeno según la reivindicación 2, en donde el primer lecho de catalizador comprende un conjunto de estructuras macroscópicas.

4. Una planta de hidrógeno según la reivindicación 2 ó 3, en donde dicha(s) estructura(s) macroscópica(s) tiene(n) una pluralidad de canales paralelos, una pluralidad de canales no paralelos y/o una pluralidad de canales laberínticos.

5. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde dicha(s) estructura(s) macroscópica(s) es(son) una(s) estructura(s) extruida(s) y sinterizada(s).

6. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde dicha(s) estructura(s) macroscópica(s) es(son) una(s) estructura(s) impresa(s) en 3D y sinterizada(s).

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

8. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde el material de la estructura macroscópica se elige como un material dispuesto para generar un flujo de calor de 500 a 50.000 W/m<sup>2</sup> mediante calentamiento por resistencia.

9. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en donde la conexión entre la(s) estructura(s) macroscópica(s) y dichos al menos dos conductores es una conexión mecánica, una conexión soldada, una conexión soldada fuerte o una combinación de las mismas.

10. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en donde la estructura macroscópica tiene al menos una parte eléctricamente aislante dispuesta para aumentar la trayectoria de la corriente principal dentro de la estructura macroscópica, donde al menos una parte eléctricamente aislante tiene una longitud dispuesta para asegurar que la trayectoria de la corriente mínima entre los conductores es mayor que la dimensión más grande de la estructura macroscópica.

11. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en donde el gas de alimentación que comprende hidrocarburos entra en el catalizador estructurado por un primer extremo y en donde un gas producto sale del catalizador estructurado por un segundo extremo, en donde dichos al menos dos conductores se conectan al catalizador estructurado en una posición más cercana a dicho primer extremo que al segundo extremo.

12. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en donde dicho catalizador estructurado se construye para dirigir una corriente eléctrica desde sustancialmente un conductor hasta dicho segundo extremo de dicho catalizador estructurado y regresar a un segundo de los al menos dos conductores, y en donde el catalizador estructurado tiene partes eléctricamente aislantes dispuestas para dirigir la corriente desde un conductor, que está más cerca del primer extremo del catalizador estructurado que del segundo extremo, hacia el segundo extremo del catalizador estructurado y de regreso a un segundo conductor más cercano al primer extremo del catalizador estructurado que al segundo extremo.

13. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicha carcasa de presión comprende además una o más entradas cerca o en combinación con al menos un accesorio para permitir que un gas refrigerante fluya sobre, alrededor, cerca o dentro de al menos un conductor dentro de dicha carcasa de presión.
- 5 14. Una planta de hidrógeno según la reivindicación 1, en donde el material eléctricamente conductor del primer lecho de catalizador comprende una resistencia embebida en un material catalizador.
15. Una planta de hidrógeno según la reivindicación 14, en donde dicha resistencia embebida soporta un revestimiento cerámico, en donde dicho revestimiento cerámico soporta dicho material catalíticamente activo.
- 10 16. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el sistema reactor de reformado comprende además un segundo lecho de un segundo material catalizador aguas arriba de dicho primer lecho de catalizador y dentro de dicha carcasa de presión.
17. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde dicha unidad de separación de gases comprende una o más de las siguientes unidades: una unidad de separación instantánea, una unidad de lavado de CO<sub>2</sub>, una unidad de adsorción por presión oscilante, una membrana y/o una unidad de separación criogénica.
- 15 18. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde dicha planta de hidrógeno comprende dos o más unidades de reacción de desplazamiento del gas de agua.
19. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende además una unidad calentadora para calentar el gas de alimentación aguas arriba de dicho sistema reactor de reformado.
- 20 20. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, comprendiendo dicha planta de hidrógeno además una unidad de purificación de gases y/o una unidad de pre-reformado aguas arriba de dicho sistema reactor de reformado.
21. Una planta de hidrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde dicho sistema reactor de reformado comprende además un sistema de control dispuesto para controlar el suministro de energía eléctrica para garantizar que la temperatura del gas que sale de la carcasa de presión del sistema reactor de reformado se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la conversión de los hidrocarburos en el gas de alimentación se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la concentración molar seca de metano se encuentre en un intervalo predeterminado y/o para asegurar que la aproximación al equilibrio de la reacción de reformado con vapor se encuentre en un intervalo predeterminado.
- 25 22. Un proceso para producir hidrógeno a partir de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos en una planta de hidrógeno, comprendiendo dicha planta de hidrógeno un sistema reactor de reformado con una carcasa de presión que aloja un primer lecho de catalizador, comprendiendo dicho primer lecho de catalizador un material eléctricamente conductor y un material catalíticamente activo, disponiéndose dicho material catalíticamente activo para catalizar el reformado con vapor de un gas de alimentación que comprende hidrocarburos, en donde dicho sistema reactor de reformado está provisto de aislamiento térmico entre dicho primer lecho de catalizador y dicha carcasa de presión; comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- 30 35
- presurizar dicho gas de alimentación a una presión de entre 0,5 y 20 MPa (5 y 200 bar),
  - suministrar dicho gas de alimentación presurizado al sistema reactor de reformado,
  - permitir que dicho gas de alimentación experimente una reacción de reformado con vapor sobre el primer lecho de catalizador y expulsar un gas producto del sistema reactor de reformado,
  - 40 - calentar dicho material catalíticamente activo mediante el suministro de energía eléctrica a través de conductores eléctricos que conectan una fuente de alimentación eléctrica colocada fuera de dicha carcasa de presión a dicho material eléctricamente conductor, permitiendo que una corriente eléctrica atraviese dicho material eléctricamente conductor, calentando así al menos parte del primer lecho de catalizador a una temperatura de al menos 500°C,
  - 45 - dejar que el gas producto entre en una unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua aguas abajo del sistema reactor de reformado para generar un gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua,
  - 50 - condensar el agua presente en el gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua y separar dicha agua en una etapa de separación instantánea, proporcionando así un gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua seco, y
  - eliminar al menos el CO<sub>2</sub> del gas producto de reacción de desplazamiento del gas de agua seco en una unidad de separación de gases aguas abajo de la unidad de reacción de desplazamiento del gas de agua.

23. Un proceso según la reivindicación 22, en donde el gas de alimentación se presuriza a entre 8 y 18 MPa (80 y 180 bar) aguas arriba del sistema reactor de reformado.

24. Un proceso según las reivindicaciones 22 ó 23, en donde el proceso comprende calentar el gas de alimentación que entra en el sistema reactor de reformado a una temperatura de entre 200°C y 700°C.

- 5 25. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en donde el primer lecho de catalizador comprende un catalizador estructurado que comprende una estructura macroscópica de material eléctricamente conductor, soportando dicha estructura macroscópica un revestimiento cerámico, en donde dicho revestimiento cerámico soporta un material catalíticamente activo, en donde la estructura macroscópica se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la estructura macroscópica, de modo que la temperatura máxima de la estructura macroscópica  
10 se encuentre entre 500°C y 1.300°C.

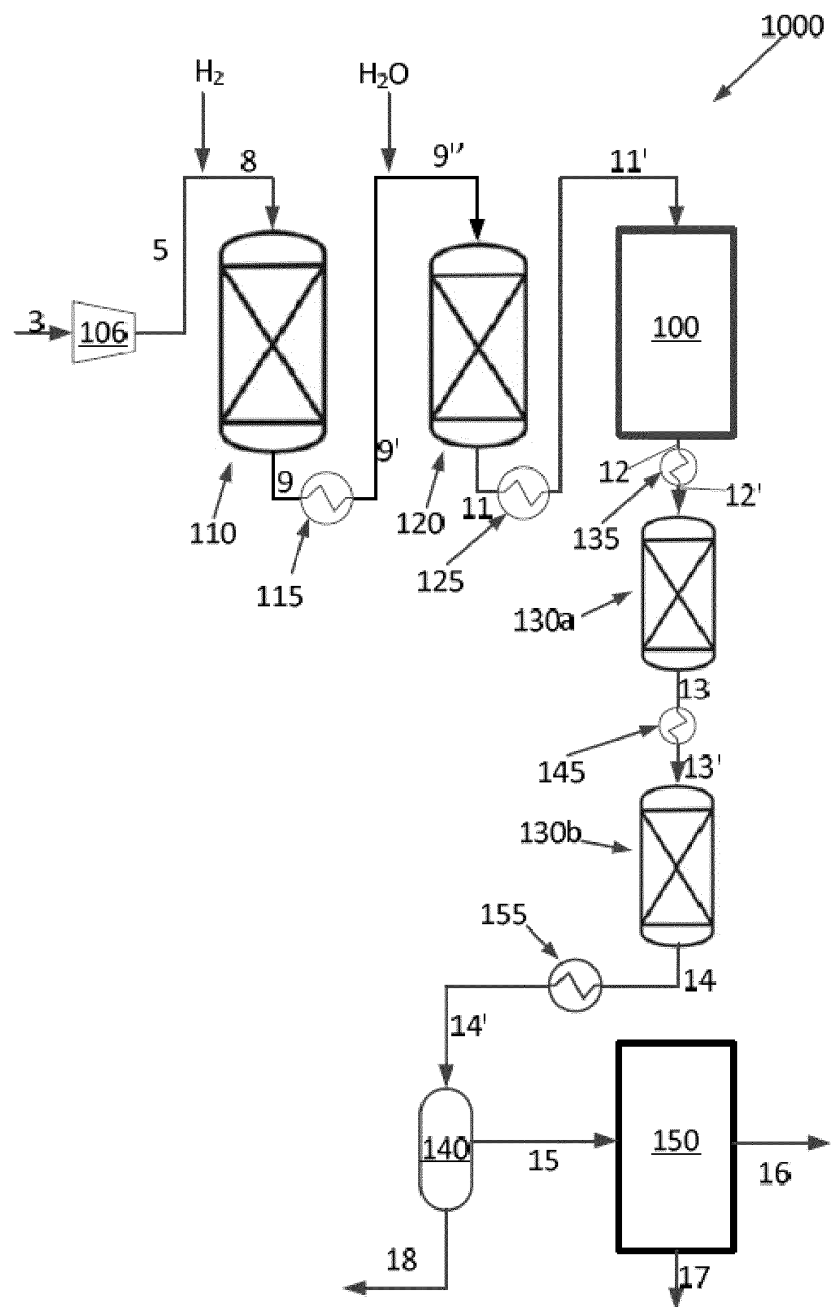
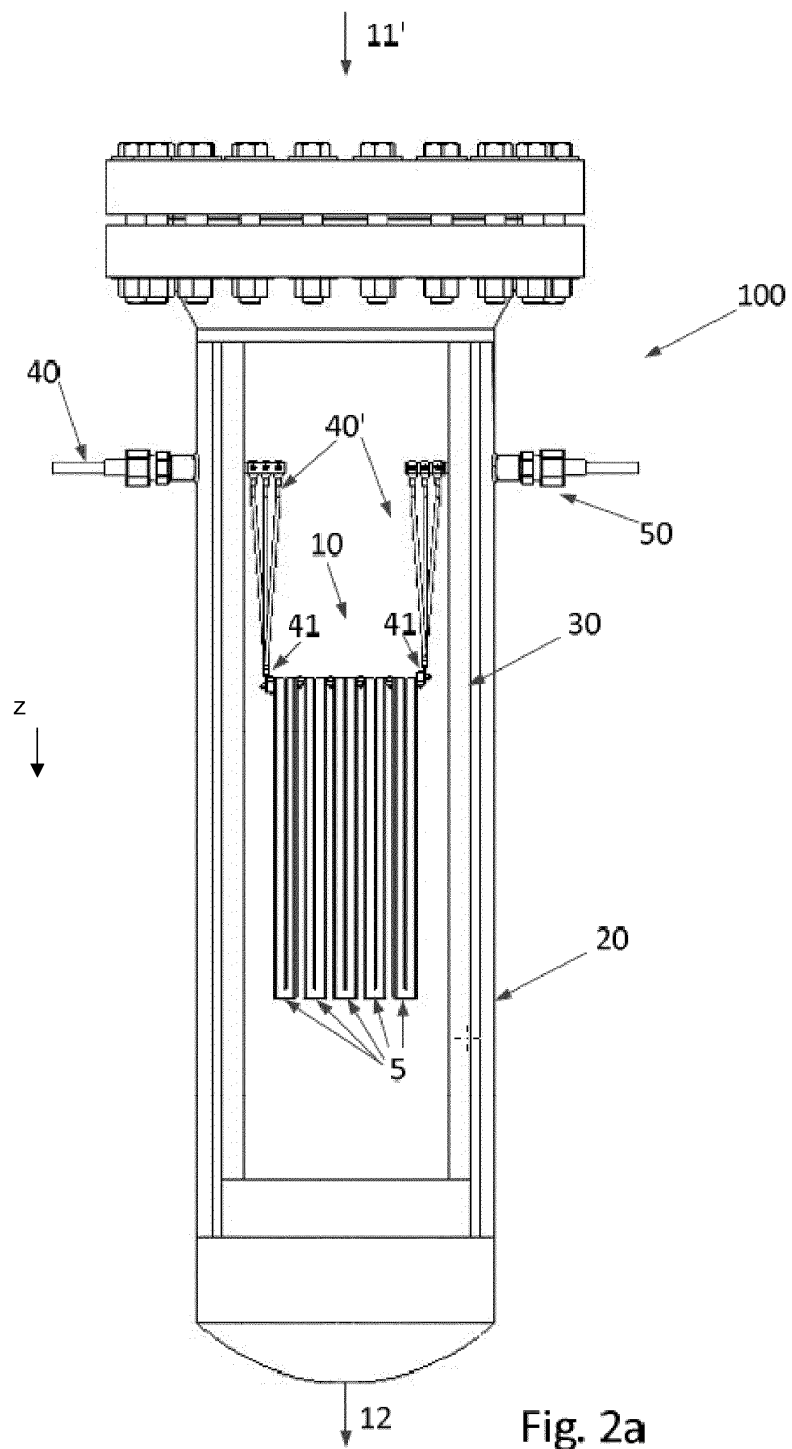


Fig. 1



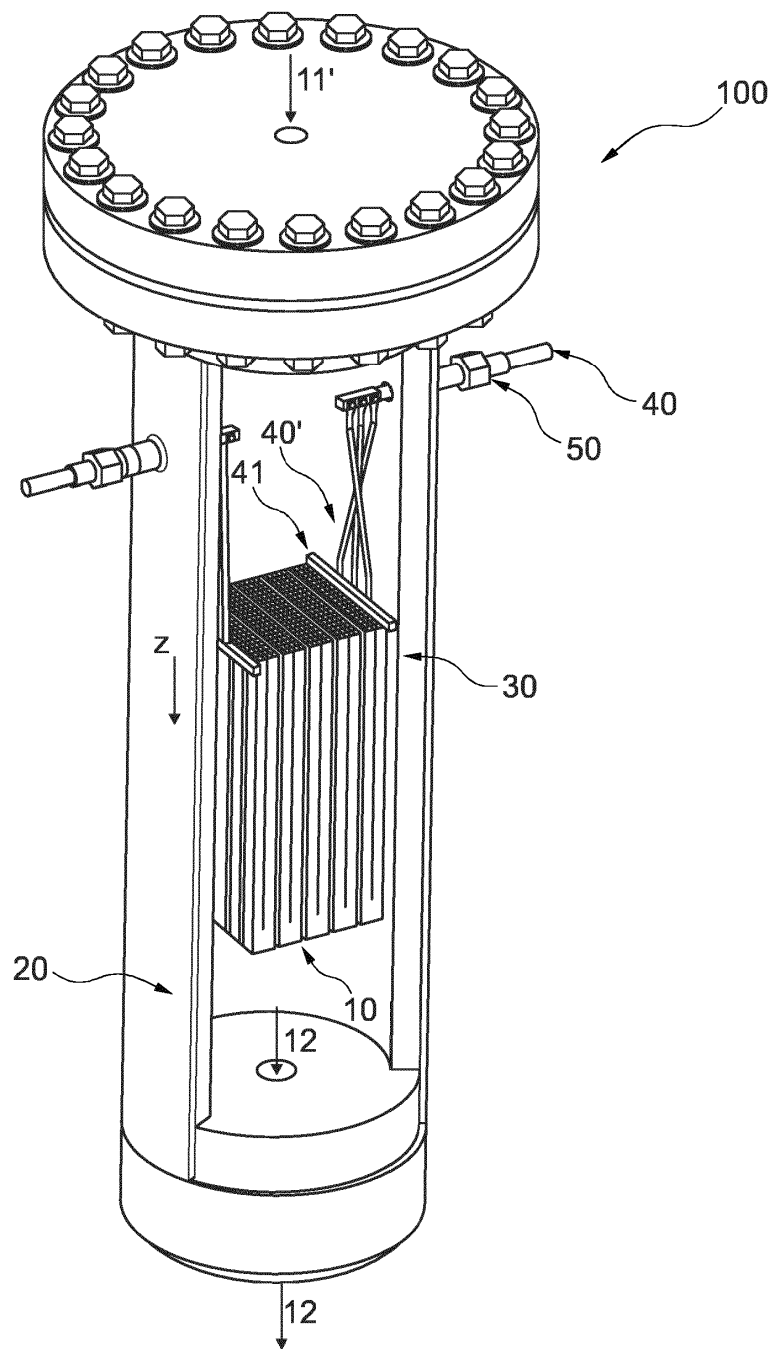


Fig. 2b

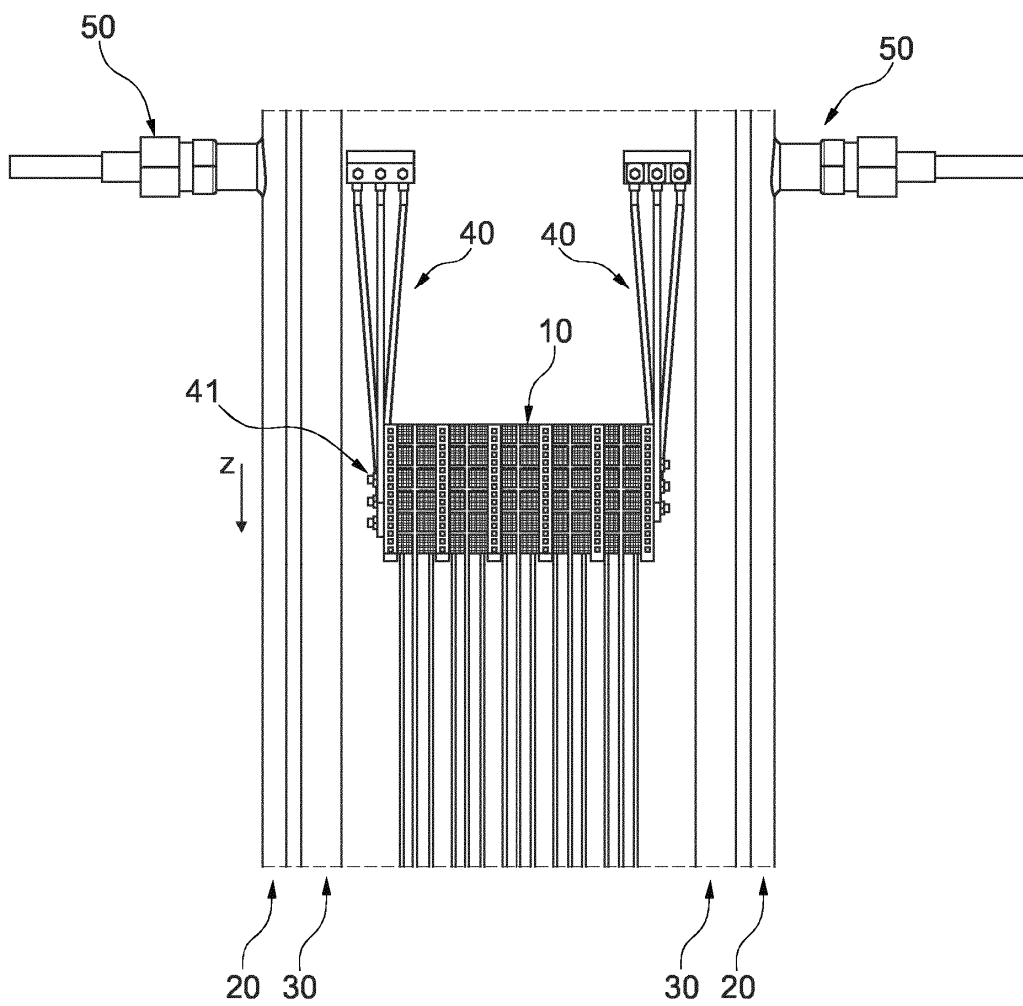


Fig. 3

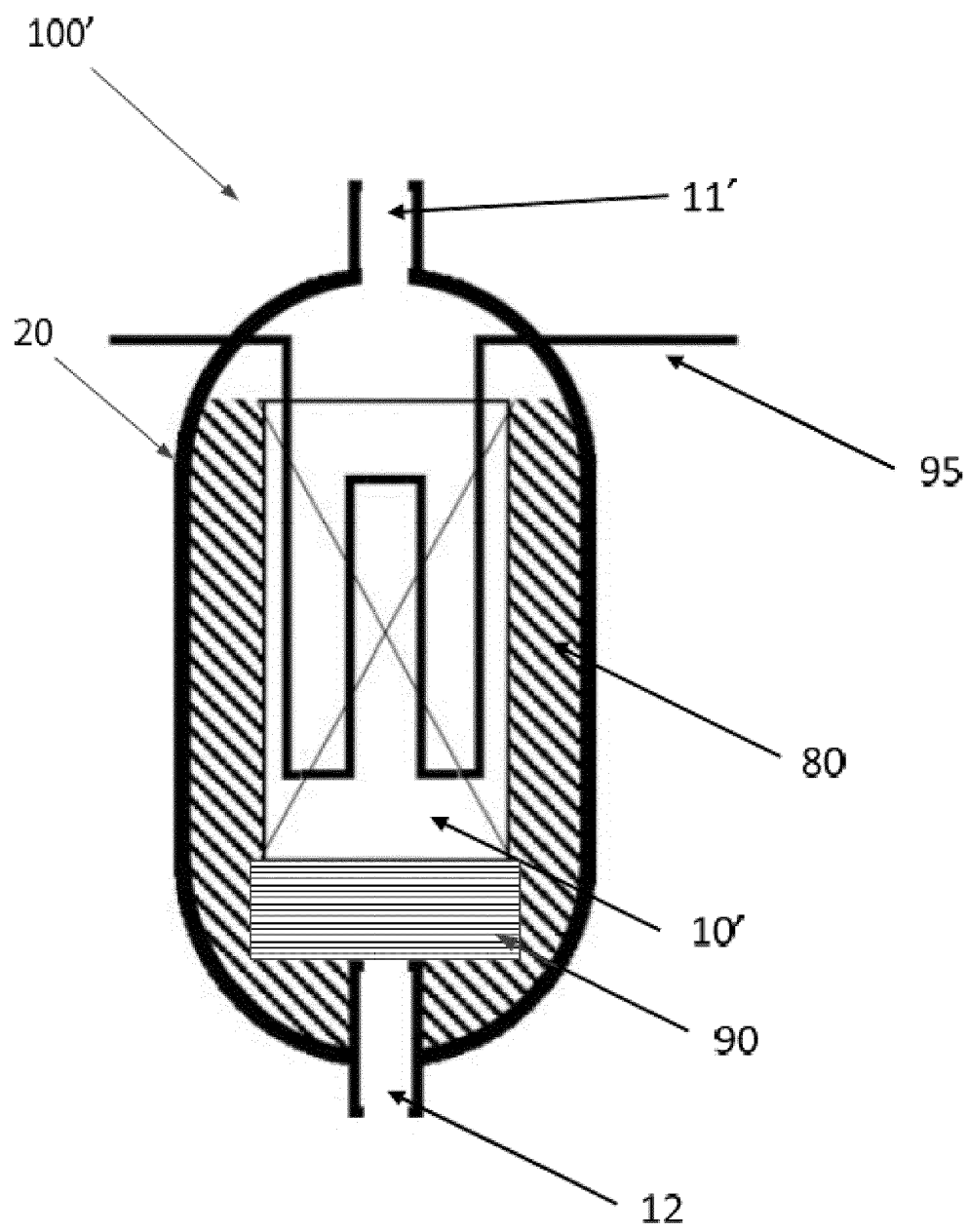


Fig. 4

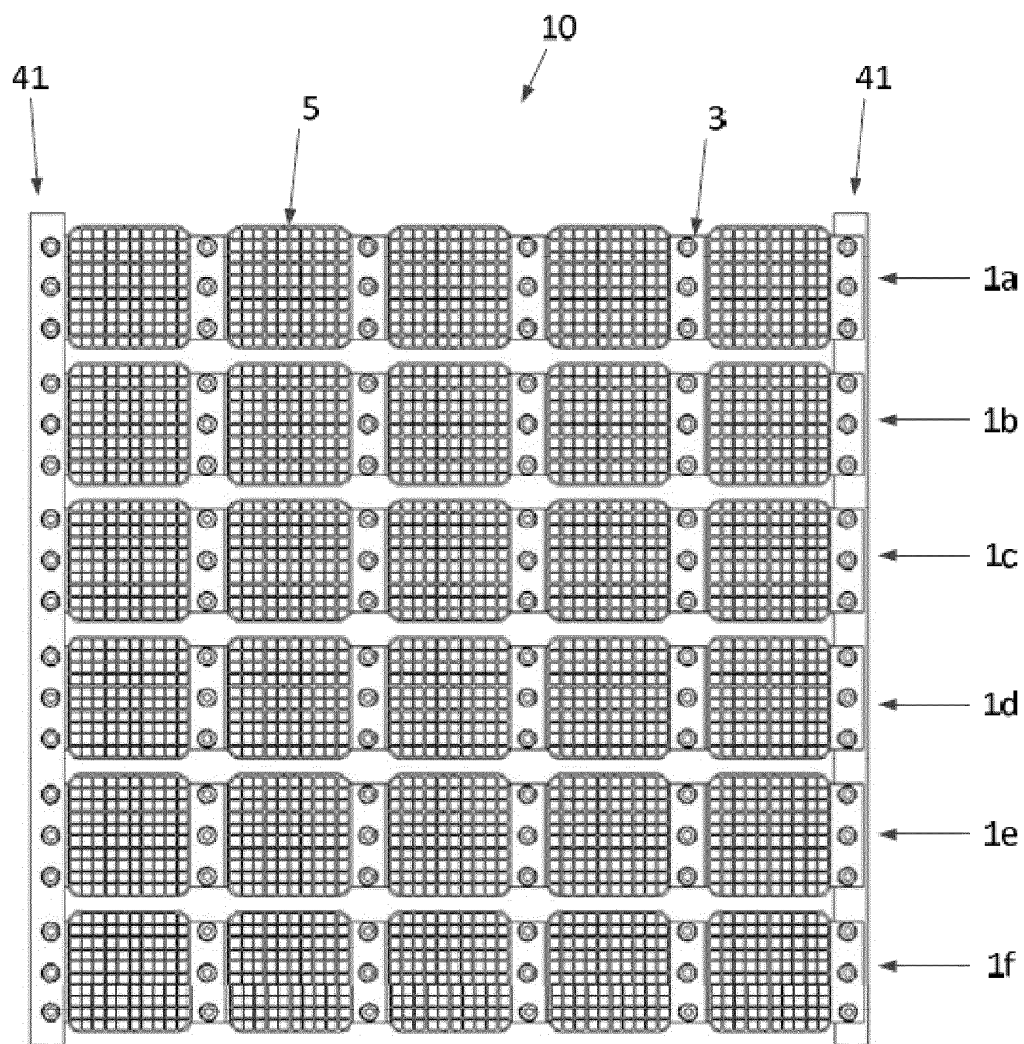


Fig. 5

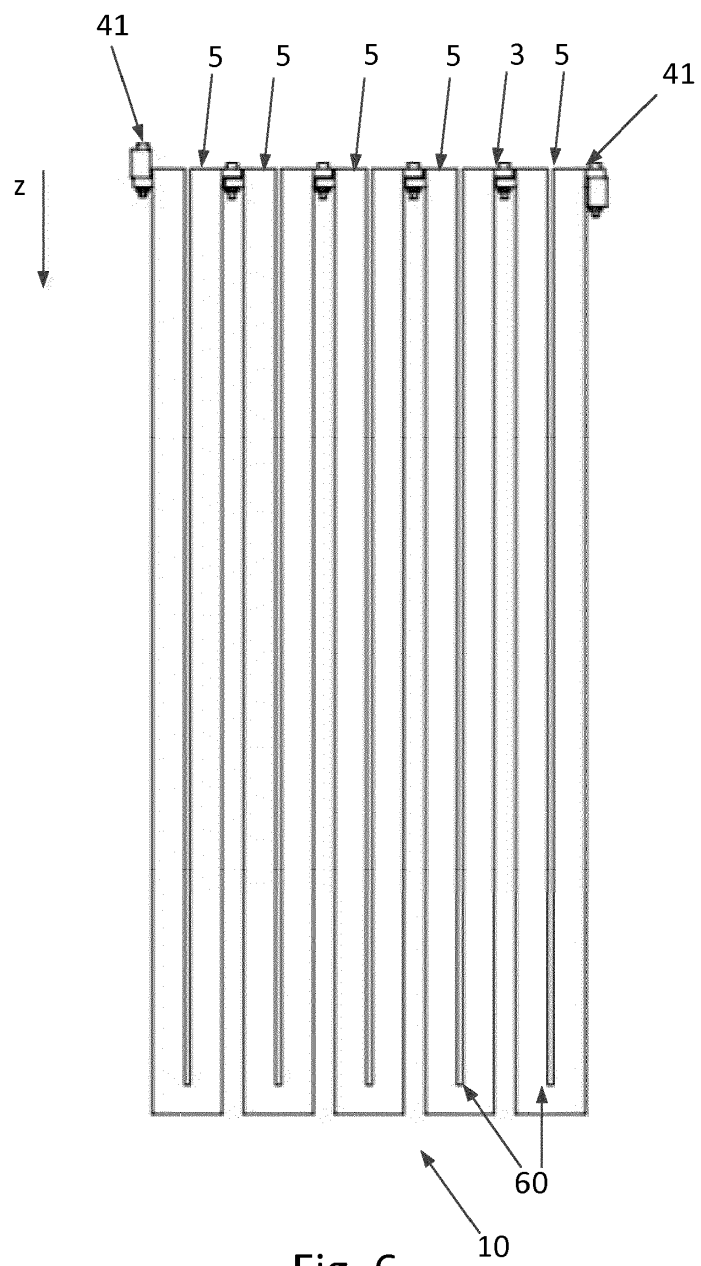


Fig. 6

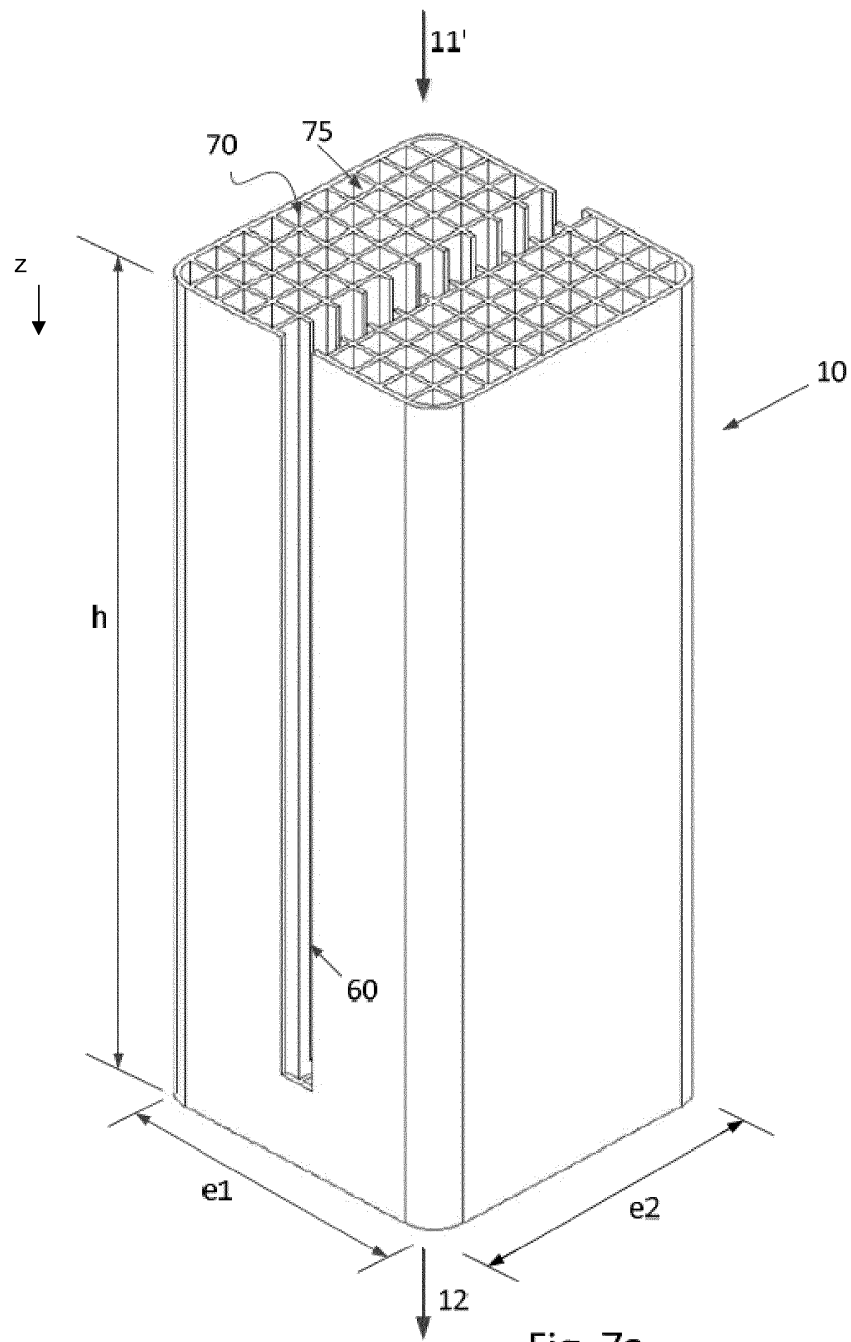


Fig. 7a

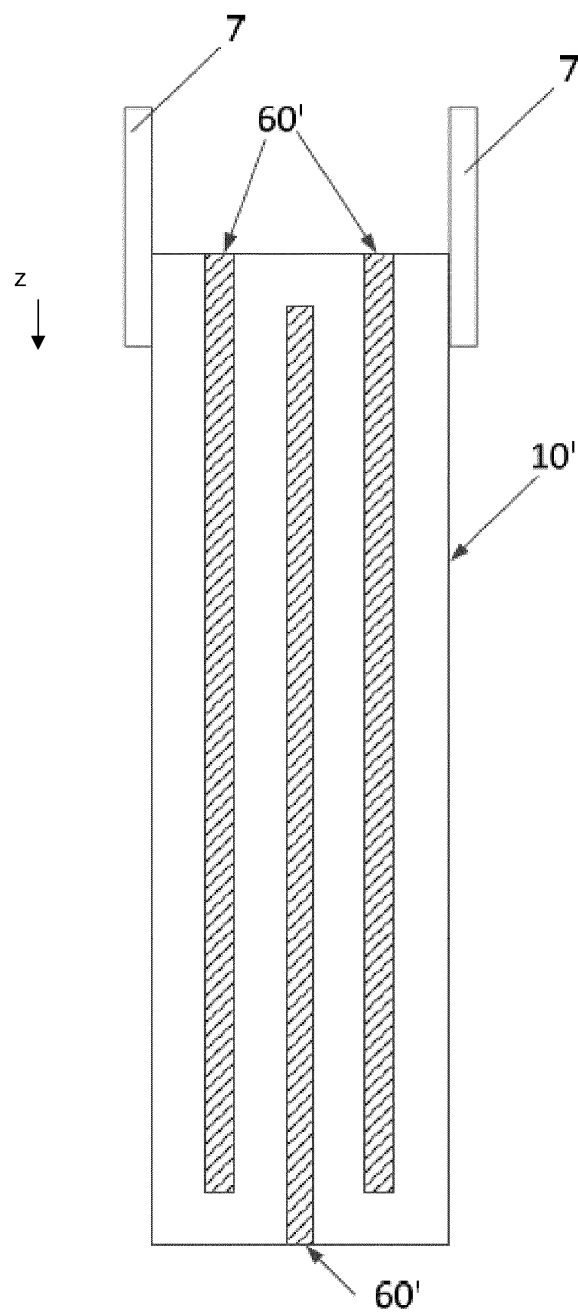


Fig. 7b

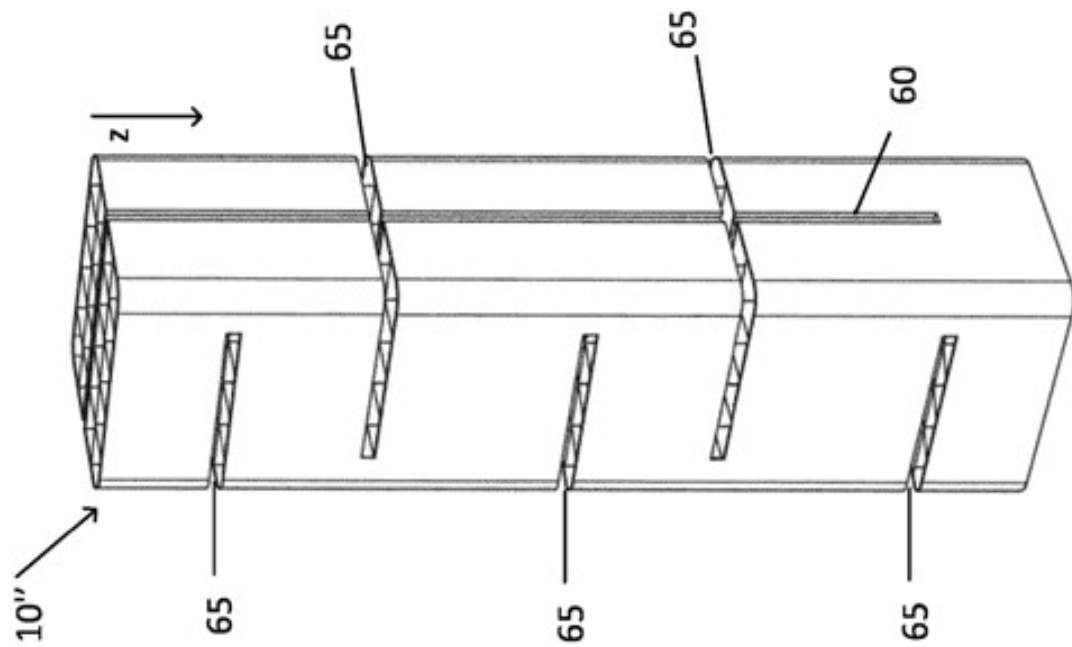


Fig. 8a

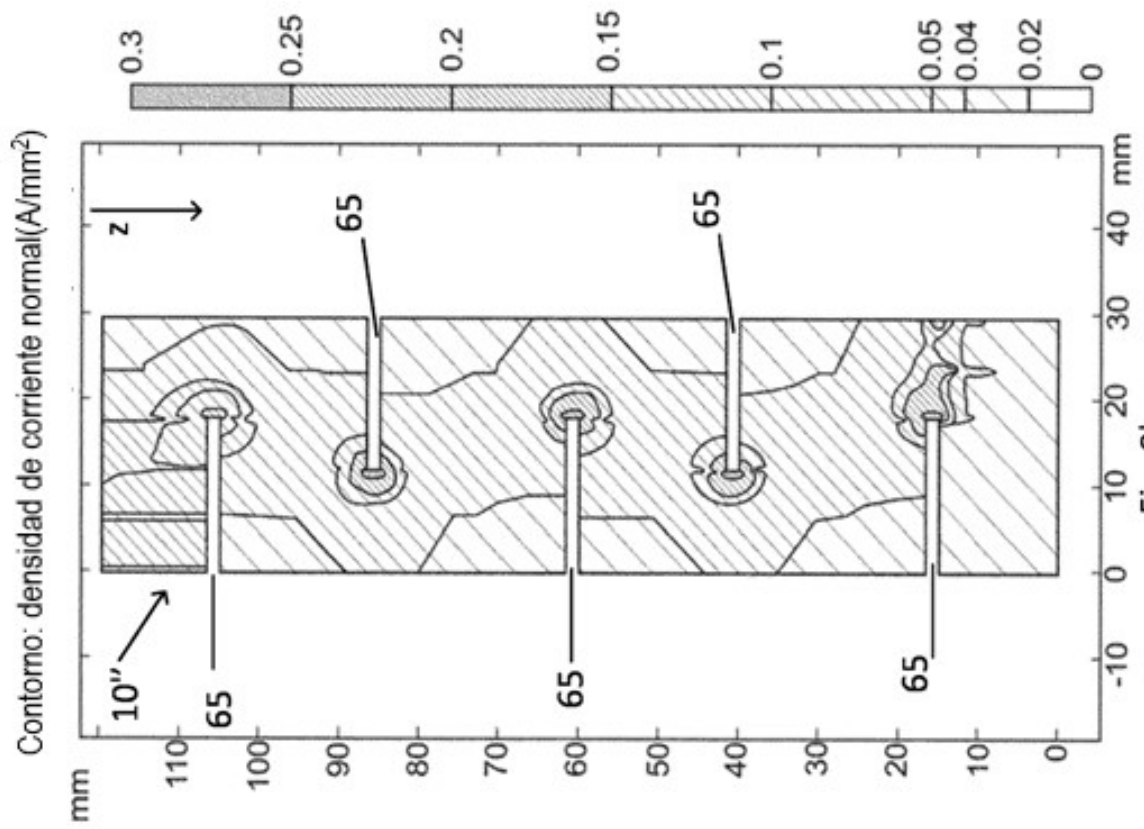


Fig. 8b

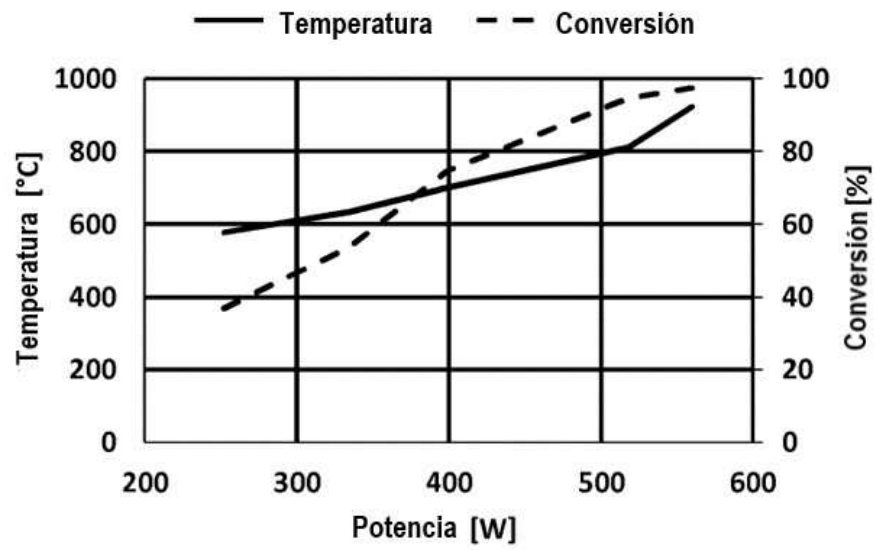


Fig. 9a

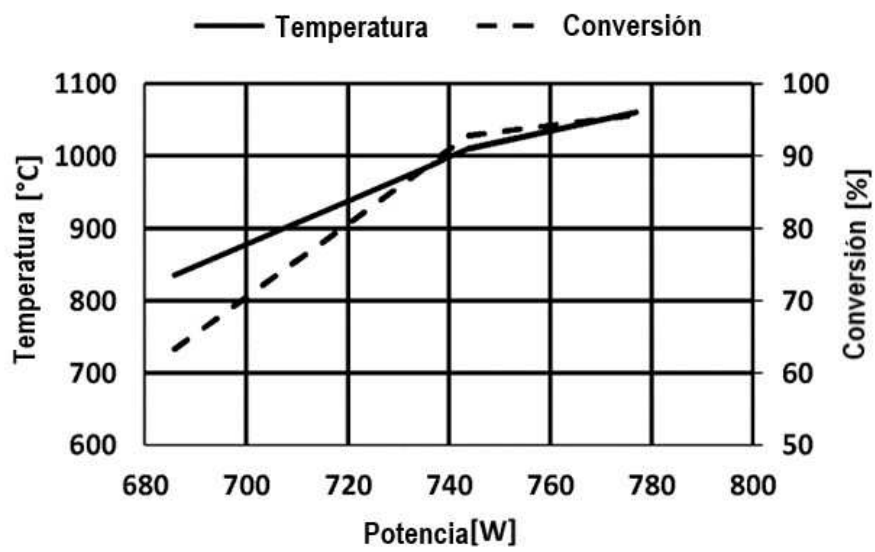


Fig. 9b

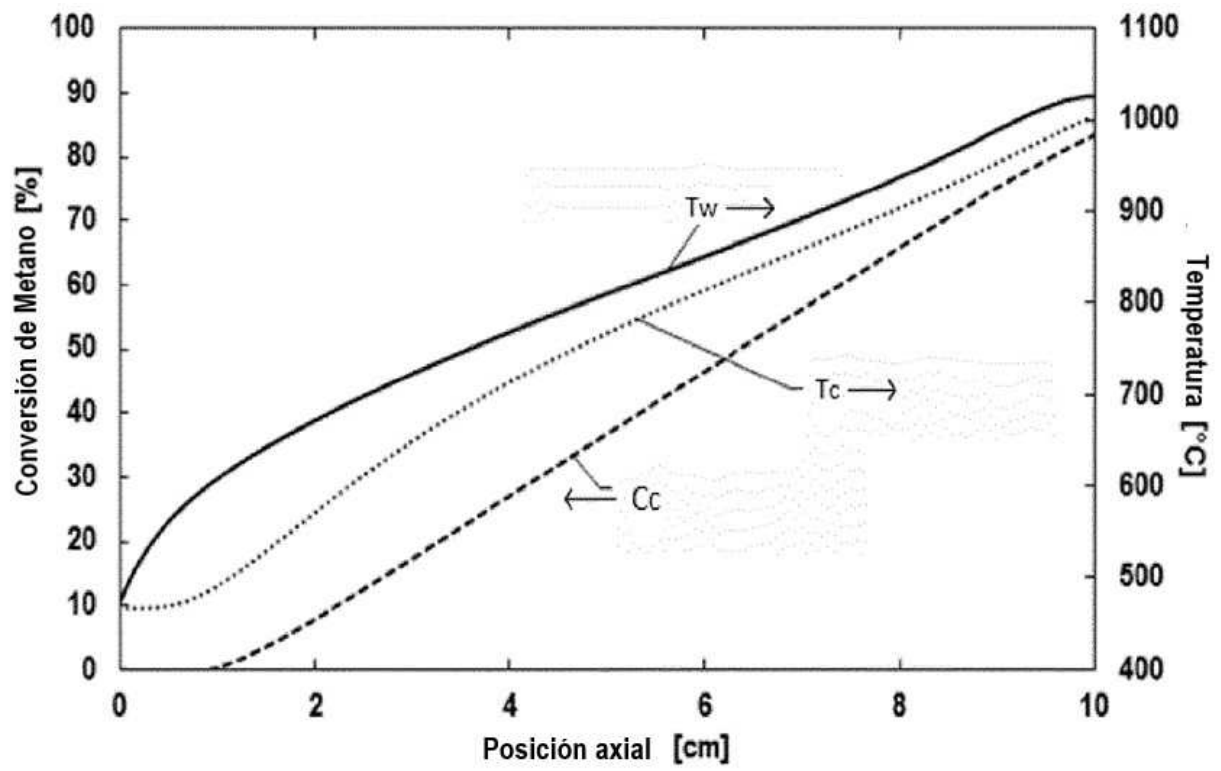


Fig. 10a

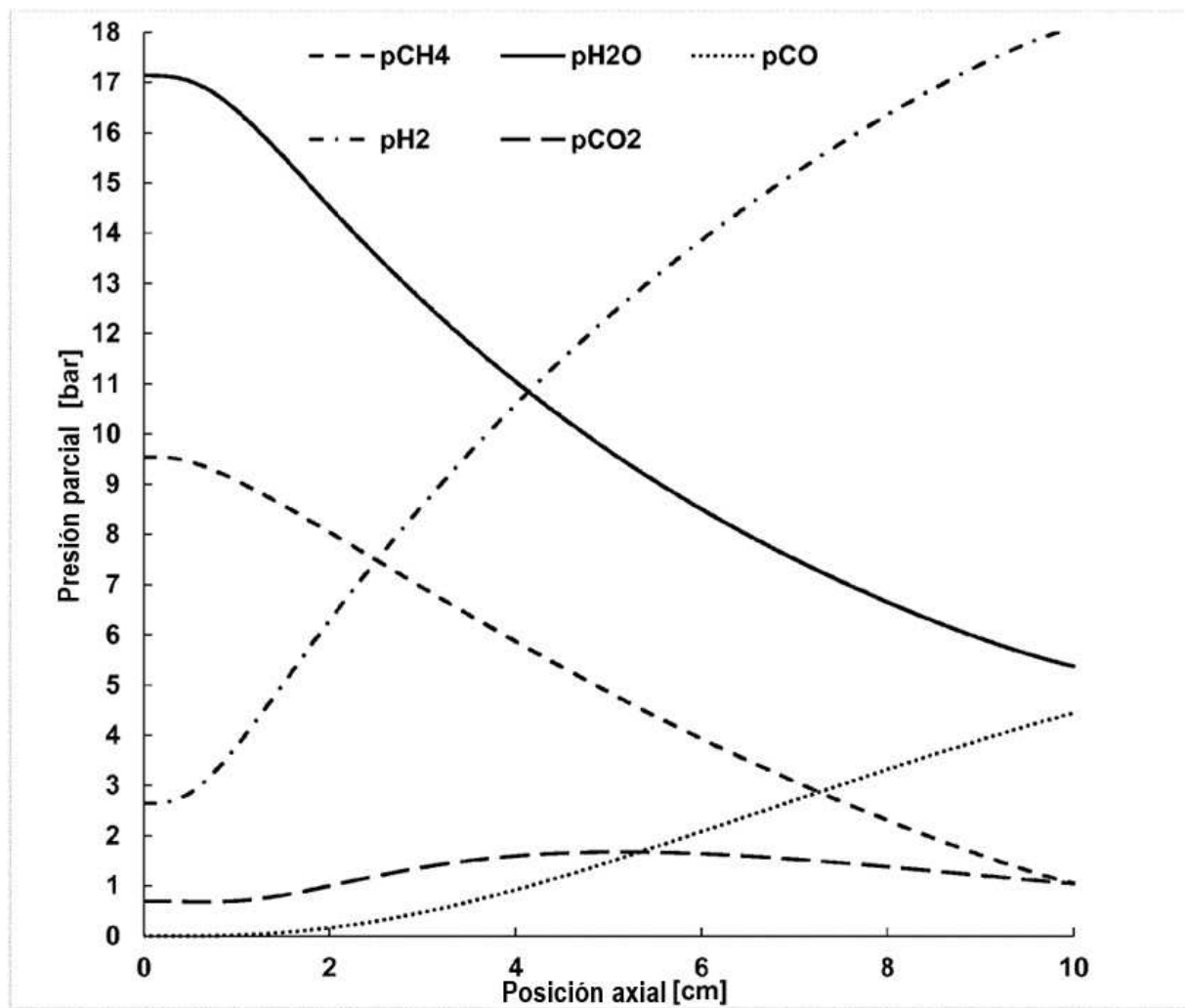


Fig. 10b