

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 240**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2010 E 10719140 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2419375**

54 Título: **Proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno**

30 Prioridad:

15.04.2009 US 169345 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.09.2016

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (50.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, PA 18195-1501, US y
TECHNIP USA, INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

PENG, XIANG-DONG;
GARG, DIWAKAR;
LICHT, WILLIAM ROBERT;
NATARAJ, SHANKAR;
DE GEEST, PETER y
WAGNER, ERIC S.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 240 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

Proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno

5 ANTECEDENTES

La presente invención se refiere a un proceso para producir un gas que contiene hidrógeno mediante reformado de vapor/hidrocarburo y, más en particular, a un proceso en el que la relación molar de vapor a carbono total es menor de 2,5.

10 La producción de hidrógeno mediante reformado de vapor/hidrocarburo, también denominada reformado de vapor-metano o SMR, es bien conocida. El proceso es un proceso de alto consumo de energía.

Puesto que el coste de la energía aumenta, la industria de la producción de hidrógeno se ha visto obligada a mejorar la eficiencia térmica del proceso de reformado. Los expertos en la técnica reconocen que la eficiencia térmica mejora cuando se reduce la relación molar de vapor a carbono total. Menores relaciones de vapor a carbono reducen la pérdida de calor residual del proceso de reformado y, por ello, mejoran la eficiencia térmica. La industria ha reducido con éxito la relación molar de vapor a carbono de aproximadamente 3,0, que se usaba convenientemente, a un valor de tan solo 2,5.

20 Una de las barreras técnicas para reducir la relación de vapor a carbono está asociada con el procesado corriente abajo en un reactor de conversión, en particular cuando se usa un catalizador de conversión a alta temperatura a base de hierro. La reacción de conversión se usa para convertir el monóxido de carbono en el efluente del reformador con vapor para producir más hidrógeno. Cuando la relación molar de vapor a carbono es menor de aproximadamente 2,8, el hierro en el catalizador de conversión a alta temperatura se reducirá hasta su estado de oxidación más bajo. El catalizador de conversión a alta temperatura reducido catalizará reacciones no deseadas tales como conversión de hidrógeno y monóxido de carbono a hidrocarburos. Además, el catalizador reducido perderá su resistencia mecánica, causando colapso del lecho de catalizador y pérdida de presión inoperable a través del lecho de catalizador.

30 Esta barrera técnica se ha superado usando un catalizador de conversión a media temperatura a base de cobre, que es insensible a la relación molar total de vapor a carbono para el proceso de reformado. Usando un catalizador de conversión a media temperatura a base de cobre, la relación molar de vapor a carbono puede reducirse por debajo de 2,5 sin problemas en el reactor de conversión.

35 Puesto que se redujo la relación molar de vapor a carbono, la industria experimentó otra barrera técnica para disminuir la relación molar de vapor a carbono. A relaciones molares de vapor a carbono menores de 2,5, se formaría sobre el catalizador de reformado carbono (coque u hollín) en los tubos del reformador que contienen catalizador en un reformador de combustión superior. La formación de carbono desactiva y/o disgrega el catalizador de reformado, causando pérdida de presión no deseada a través de los tubos del reformador y/o sobrecalentamiento de los tubos. Si el catalizador se desactiva y/o disgrega, la producción de hidrógeno puede verse interrumpida con el fin de regenerar o reemplazar el catalizador.

45 La industria ha tratado este posible problema reciclando dióxido de carbono y reduciendo el flujo de calor. No obstante, el reciclado de dióxido de carbono es contrario a la producción de hidrógeno. La operación con flujo de calor reducido se traduce directamente en un mayor número y/o longitud de costosos tubos de aleación en el reformador.

50 La formación de carbono está afectada por la temperatura del catalizador de reformado en el reformador de combustión. A más temperatura, más intensa es la formación de carbono. Puesto que el catalizador está localizado en el interior de los tubos del reformador, la temperatura del catalizador con frecuencia se expresa como la temperatura de la pared del tubo. Es bien conocido que los reformadores de combustión superior son más propensos a la formación de carbono que los reformadores de combustión lateral [T.S. Christensen, Applied Catalysis A: General 138 (1996) páginas 285-309, Elsevier Science B.V.]. Esto se debe a mayores flujos térmicos en la sección de entrada que dan como resultado mayores temperaturas en la pared del tubo, promoviendo de este modo la formación de carbono. Como resultado, no se han usado procesos SMR que usen el reformador de combustión superior o se ha descrito que usan una relación de vapor a carbono total menor de 2,5.

60 El documento EP 1 241 130 A1 describe un proceso para producir gas de síntesis en una configuración que comprende dos prerreformadores en etapas seguidos de un reformador tubular. No se describe una relación de vapor a carbono en el intervalo entre 1,5 y 2,4.

65 La industria desea mejorar la eficiencia térmica de los procesos de reformado de vapor/hidrocarburo. La industria desea un proceso de producción de hidrógeno que use un reformador de vapor/hidrocarburo que opere a altos flujos de calor, pero a eficiencias proporcionadas por una operación con *S/C* (del inglés *Steam/Carbon*) menor de 2,5, y sin el riesgo de deposición de carbono.

BREVE COMPENDIO

La presente invención se refiere a un proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno. El proceso comprende:

5 (a) introducir una corriente de proceso que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en un primer reactor que contiene un primer catalizador de reformado, teniendo la corriente de proceso un caudal molar inicial de vapor, F_s , y un caudal molar inicial de carbono basado en hidrocarburos, F_C , siendo proporcionado el vapor en la corriente de proceso, en una o más corrientes que contienen vapor, o en una combinación de la corriente de proceso y la una o más corrientes que contienen vapor, para proporcionar una relación molar de vapor a carbono, S/C , de 1,5 a 2,4;

15 (b) introducir la una o más corrientes que contienen vapor, cuando están presentes, en la corriente de proceso, teniendo la una o más corrientes que contienen vapor un caudal molar de vapor, W_s , que varía de 0 a $5F_s$, y teniendo un caudal molar de carbono basado en metano, W_C , que varía de 0 a $1F_C$ para proporcionar la relación molar de vapor a carbono, S/C , donde

$$\frac{S}{C} = \frac{F_s + W_s}{F_C + W_C}$$

20 (c) hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo y el vapor en la corriente de proceso en presencia del primer catalizador de reformado en condiciones adiabáticas a una primera temperatura que varía de 425° C a 600° C y una primera presión que varía de 506,65 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción que comprenden hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente de proceso;

(d) calentar la corriente de proceso a una segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C;

25 (e) hacer reaccionar metano y vapor en la corriente de proceso en presencia de un segundo catalizador de reformado en un segundo reactor a una segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C y una segunda presión que varía de 405,32 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción adicionales que comprenden hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente de proceso;

30 (f) retirar la corriente de proceso del segundo reactor a una temperatura de salida que varía de 510° C a 730° C.

35 (g) seguidamente a la retirada de la corriente de proceso del segundo reactor, introducir la corriente de proceso que comprende metano y vapor en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador en un horno de reformador que tiene un techo, un suelo y paredes laterales, y hacer reaccionar metano y vapor en la corriente de proceso en el interior de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador a una tercera temperatura que varía de 500° C a 1000° C y a una tercera presión que varía de 202,66 a 5066,5 kPa para formar el gas producto que contiene hidrógeno; y

40 (h) combustión de un gas combustible en horno de reformador externo a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador introduciendo el gas combustible y un gas oxidante a través de quemadores montados en el techo del horno de reformador para aportar energía para la reacción de metano y vapor en el interior de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, y retirar un gas de combustión del horno de reformador.

45 En determinadas realizaciones, la etapa de reacción (d) puede llevarse a cabo después de la etapa de calentamiento (c). De forma alternativa, la etapa de reacción (d) es simultánea con la etapa de calentamiento (c).

50 Los quemadores pueden estar montados únicamente en el techo del horno de reformador para generar llamas en una dirección en equicorriente con la corriente de proceso en la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador.

55 La temperatura de la corriente de proceso que sale del segundo reactor puede variar de 510° C a 640° y el proceso puede comprender además calentar la corriente de proceso al menos 10° C hasta una temperatura de entrada que varía de 560° C a 650° C antes de introducir la corriente de proceso que comprende metano y vapor en una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador.

60 El primer catalizador de reformado puede comprender 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y un primer soporte que comprende 50 % en peso hasta 70 % en peso de al menos uno de alúmina y aluminato de calcio. Como promotor del primer catalizador de reformado puede actuar potasio. De forma alternativa, el primer soporte puede ser un soporte estructurado. El primer catalizador de reformado puede comprender además 0,5 % en peso hasta 3 % en peso de potasio.

5 El segundo catalizador de reformado puede comprender 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y un segundo soporte. El segundo soporte puede ser un soporte refractario que comprende al menos uno de alúmina, aluminato de calcio y aluminato de magnesio. De forma alternativa, el segundo soporte puede ser un soporte estructurado. Como promotor del segundo catalizador de reformado puede actuar potasio.

El segundo catalizador de reformado puede ser el mismo que el primer catalizador de reformado o el segundo catalizador de reformado y el primer catalizador de reformado pueden ser diferentes.

10 En determinadas realizaciones, la corriente de proceso que entra en los tubos de catalizador del reformador puede tener una relación de la fracción molar, R , que satisface la siguiente ecuación:

$$R < 0,327 * \left(\frac{S}{C} \right)^{2,354}$$

15 En otra realización, la relación molar de vapor a carbono varía de 2,0 a 2,2. El primer catalizador de reformado y el segundo catalizador de reformado comprenden 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y la etapa de reacción (e) es posterior a la etapa de calentamiento (d).

20 En otra realización, la relación molar de vapor a carbono, S/C , varía de 1,8 a 2,0. El primer catalizador de reformado comprende 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y el segundo catalizador de reformado comprende 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y la etapa de reacción (e) es posterior a la etapa de calentamiento (d).

25 En otra realización, la relación molar de vapor a carbono, S/C , varía de 1,5 a 1,8. El primer catalizador de reformado comprende 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y el segundo catalizador de reformado comprende 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y la etapa de reacción (e) es simultánea a la etapa de calentamiento (d).

Otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de la realización preferida, tomada junto con los dibujos adjuntos que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

FIGURA 1 es un diagrama de flujos de proceso para un proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno.

40 FIGURA 2 es un diagrama de flujos de proceso para un proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno.

FIGURA 3 es un diagrama de flujos de proceso para un proceso de la técnica anterior para producir un gas producto que contiene hidrógeno

DESCRIPCIÓN DETALLADA

45 Los artículos "un" y "uno" tal como se usan en la presente memoria significan uno o más cuando son de aplicación a cualquier característica en realizaciones de la presente invención descritas en la memoria descriptiva y reivindicaciones. El uso de "un" y "uno" no limita el significado a una característica a no que se indique dicho límite. El artículo "el" que precede a nombres o frases con nombres en singular o plural denota una característica especificada particular o características especificadas particulares y puede tener una connotación en singular o en plural dependiendo del contexto en el que se use. El adjetivo "cualquiera" significa uno, alguno, o todos, indiscriminadamente de cualquier cantidad.

La expresión "al menos una porción" significa "una porción o todas".

55 Tal como se usa en el presente documento, "pluralidad" significa al menos dos.

Para propósitos de simplicidad y claridad, descripciones detalladas de dispositivos, circuitos y procedimientos bien conocidos se omiten para no oscurecer la descripción de la presente invención con detalles innecesarios.

60 La presente invención proporciona un sistema y un procedimiento que mejora la eficiencia térmica de procesos de reformado de vapor/hidrocarburo, y un sistema y un procedimiento para el proceso de producción de hidrógeno que usa un reformador de vapor/hidrocarburo que puede operar a altos flujos de calor, pero a eficiencias proporcionadas por operación de S/C por debajo de 2,5, con poca o nula deposición de carbono.

La presente invención se refiere a un proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno. Más específicamente, este proceso se refiere a un proceso para producir hidrógeno usando una relación de vapor a carbono de 1,5 a 2,4 sin formación de carbono en el catalizador de reformado en los tubos que contienen catalizador en un reformador de combustión superior. El gas producto que contiene hidrógeno puede ser un gas de proceso intermedio en un proceso mayor. El gas producto que contiene hidrógeno puede comprender también al menos uno de monóxido de carbono, dióxido de carbono y alimentación sin reaccionar.

El gas producto que contiene hidrógeno puede procesarse adicionalmente para formar un hidrógeno producto puro o sustancialmente puro.

El proceso se describirá con referencia a la FIGURA 1 y FIGURA 2, en las que los números de referencia se refieren a elementos similares.

El proceso comprende introducir una corriente de proceso 10 que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en el reactor 101 que contiene catalizador de reformado 102. La corriente de proceso 10 puede contener uno o más hidrocarburos y puede contener pequeñas cantidades de otros componentes. La corriente de proceso puede estar formada a partir de gas natural y vapor. La corriente de proceso 10 puede estar formada a partir de nafta y vapor y/o gas licuado del petróleo (GLP) y vapor y/o gas combustible de refinería (GCR) y vapor u otra materia prima de alimentación conocida en la técnica. El reactor 101 puede ser lo que se denomina "prerreformador" y puede ser de cualquier diseño y construcción adecuados conocidos en la técnica.

Antes de ser alimentada al reactor 101, la corriente de proceso 10 puede tratarse en una unidad de desulfuración (no mostrada) para eliminar el azufre, que se conoce que envenena los catalizadores a base de níquel usados en prerreformadores. Es deseable reducir el contenido en azufre de la alimentación de proceso 10 al prerreformador hasta un nivel por debajo de aproximadamente 100 ppb, y más preferiblemente por debajo de aproximadamente 50 ppb o menos de aproximadamente 30 ppb. En la corriente de proceso 10 puede estar presente hidrógeno, por ejemplo, en una cantidad suficiente para mantener el catalizador en su estado reducido. La cantidad de hidrógeno en la corriente de proceso 10 es preferiblemente mayor de 0,2 %.

El catalizador de reformado 102 puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica para lo que se denomina "prerreformado". El prerreformado es un término usado para describir el reformado anterior a la etapa de reformado principal, por ejemplo, en un reformador de combustión. Catalizadores para prerreformado están disponibles comercialmente.

El catalizador de reformado 102 puede comprender al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y mezclas de los mismos.

El catalizador de reformado 102 puede ser un catalizador soportado. Tal como se usa en el presente documento, el término "catalizador" comprende el componente catalíticamente activo así como cualquier material de soporte. Los catalizadores pueden ser microporosos, tienen una elevada área de la superficie medida por adsorción de nitrógeno por el método BET y tienen un alto contenido en níquel, cobalto o mezclas de los mismos.

El catalizador de reformado 102 en forma de gránulos puede prepararse a partir de un polvo que se produce por coprecipitación de níquel, cobalto o mezclas de los mismos, y alúmina o níquel y alúmina o aluminato de níquel juntos. Un catalizador coprecipitado es un catalizador sin un soporte separado. El catalizador puede contener níquel como Ni elemental y/o cobalto como Co elemental en una cantidad de aproximadamente 30 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso. El contenido de alúmina y/o aluminato de calcio puede ser de aproximadamente 50 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso. Como promotor del catalizador puede actuar potasio en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 3 % en peso. Los gránulos de catalizador pueden tener un área determinada por adsorción de nitrógeno por el método BET de aproximadamente 50 a 200 m²/g.

El primer catalizador de reformado 102 adecuado para prerreformado se describe en las patentes US 4.105.591, US 3.882.636, US 3.988.425, GB 969.637, GB 1.150.066 y GB 1.155.843, que se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

El segundo catalizador de reformado 104 puede ser el mismo que el primer catalizador de reformado 102. Si el primer catalizador de reformado 102 y el segundo catalizador de reformado 104 no son iguales, el segundo catalizador de reformado 104 puede estar constituido a base de níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y mezclas de los mismos y puede ser microporoso, tener un área de la superficie determinada por adsorción de nitrógeno por el método BET y tener un bajo contenido en metales. El soporte del catalizador en forma de gránulos se prepara a partir de polvo de alúmina, aluminato de calcio, aluminato de magnesio o mezclas de los mismos. El metal o una combinación de metales se impregnan a continuación por una técnica de impregnación sobre el soporte. El catalizador puede contener níquel, cobalto o una combinación de estos metales de aproximadamente de aproximadamente 5 hasta 20 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 hasta 20 % en peso. El

5 catalizador puede contener platino, paladio, rodio, rutenio, iridio metal o una combinación de estos metales de aproximadamente 0,1 hasta 3 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 hasta 3 % en peso. Como promotor del catalizador puede actuar potasio en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 3 % en peso. Los gránulos de catalizador pueden tener un área determinada por adsorción de nitrógeno por el método BET de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 m²/g.

10 Los catalizadores de reformado 102 y 104 pueden estar en una amplia de diversidad de configuraciones o formas, por ejemplo, gránulos cilíndricos, anillos Raschig, catalizador con forma de múltiples huecos, etc., u otra forma conocida en la técnica. El tamaño del catalizador puede variar de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 15 mm de diámetro. La longitud del catalizador puede variar de aproximadamente 3 mm a 10 mm. El tamaño ideal para una aplicación determinada depende de una serie de factores que incluyen la forma del catalizador y la carga de níquel, la temperatura de operación, presión y composición de la alimentación, y la pérdida de presión permitida. Un catalizador con una forma de múltiples huecos con un diámetro en el intervalo de 5 mm a 25 mm y una relación altura a diámetro de 0,5 a 1,2 será adecuado para el catalizador de reformado 102. Un experto en la técnica puede seleccionar el catalizador adecuado con una forma adecuada para el catalizador de reformado 102.

15 Catalizadores de reformado 102 y 104 también pueden ser catalizadores de relleno estructurados en los que el catalizador se aplica a modo de revestimiento rugoso sobre un relleno estructurado. El relleno estructurado se conoce en la técnica. Tal como se usa en el presente documento, el término "relleno estructurado" se refiere a una guía de flujo que tiene una pluralidad de vías de paso sustancialmente paralelas. Sustancialmente paralelas significa paralelas dentro de las tolerancias de fabricación. Davidson, patente de Estados Unidos número 4.340.501, que se incorpora en la presente invención como referencia en su totalidad, describe una estructura en un recipiente de reactor en el que el fluido se pone en contacto de forma intermitente pero controlable con las paredes del recipiente.

20 La corriente de proceso 10 tiene un caudal molar inicial de vapor, F_S , y un caudal molar inicial de carbono basado en hidrocarburos, F_C . El caudal molar de vapor es el caudal molar del componente vapor en la corriente de proceso 10. Por ejemplo, si el caudal molar total de la corriente de proceso 10 es 100 moles/h y la fracción molar de vapor en la corriente de proceso 10 es 0,5, el caudal molar de vapor es 50 moles/h. El caudal molar "inicial" de vapor en la corriente de proceso 10 es el caudal molar de vapor antes de introducir la corriente de proceso 10 en el reactor 101.

25 El caudal molar de carbono basado en hidrocarburos es el caudal molar de carbono en el que el carbono está asociado con hidrocarburos (es decir, excluyendo el carbono asociado con monóxido de carbono y dióxido de carbono). Por ejemplo, si el caudal molar total de la corriente de proceso 10 es 100 moles/h, y la fracción molar de metano es 0,35, la fracción molar de etano es 0,1 y la fracción molar de monóxido de carbono es 0,05, entonces el caudal molar de carbono asociado a hidrocarburos es 55 moles/h. El metano contribuye con 35 moles/h de carbono basado en hidrocarburos. El etano contribuye con 20 moles/h de carbono basado en hidrocarburos. Y el monóxido de carbono contribuye con 0 moles/h de carbono basado en hidrocarburos. El caudal molar "inicial" de carbono basado en hidrocarburos en la corriente de proceso 10 es el caudal molar de carbono basado en hidrocarburos antes de introducir la corriente de proceso 10 en el reactor 101.

30 La fracción inicial de monóxido de carbono en la corriente de proceso 10 puede ser menor de 10 % en moles. La fracción molar "inicial" en la corriente de proceso 10 es la fracción molar antes de introducir la corriente de proceso 10 en el reactor 101.

35 El proceso comprende además opcionalmente introducir una o más corrientes que contienen vapor 20, 22, 24 en las corrientes de proceso 12, 14, 16. Las una o más corrientes que contienen vapor opcionales pueden incluir otros monómeros, por ejemplo, hidrocarburos. Como se muestra, las una o más corrientes que contienen vapor opcionales pueden introducirse en la corriente de proceso en cualquier punto a lo largo del proceso. Tal como se usa en el presente documento, "corriente de proceso" incluye la corriente tal como se mueve desde la entrada al reactor 101 a la salida desde la pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador, en los que se denomina gas producto que contiene hidrógeno 60.

40 Las una o más corrientes que contienen vapor 20, 23, 24 opcionales tienen un caudal molar de vapor, W_S , que varía de 0 a 5 F_S . Las una o más corrientes que contienen vapor 20, 22, 24 opcionales tienen un caudal molar de carbono basado en metano, W_C , que varía de 0 a 1 F_C . El caudal molar de vapor y/o carbono basado en metano puede tener un valor de cero puesto que las corrientes son opcionales. Puestos que estas corrientes opcionales no se procesan totalmente en ambos reactores, no sería deseable introducir hidrocarburos superiores en las una o más corrientes que contienen vapor.

45 Los caudales molares F_S , W_S , F_C y W_C pueden usarse para definir la relación molar de vapor a carbono total, S/C ,

$$\frac{S}{C} = \frac{F_S + W_S}{F_C + W_C} \quad , \text{ para el proceso } 1,5 < \frac{S}{C} < 2,4 \quad . \text{ En otra}$$

para el proceso. La relación molar de vapor a carbono,

, para el proceso

. En otra

realización, el proceso incluye una relación S/C que satisface la siguiente ecuación: $2,0 < \frac{S}{C} < 2,2$. Aun en otra

realización, el proceso incluye una relación S/C que satisface la siguiente ecuación: $1,8 < \frac{S}{C} < 2,0$. Aun en otra

realización, el proceso incluye una relación S/C que satisface la siguiente ecuación: $1,5 < \frac{S}{C} < 1,8$.

5 El proceso puede incluir introducir una corriente de proceso 10 que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en un primer reactor 101 que contiene un primer catalizador de reformado 102, teniendo la corriente de proceso 10 un caudal molar inicial de vapor, F_s , y un caudal molar de carbono basado en hidrocarburos, F_c . El vapor se proporciona a la corriente de proceso 10, para proporcionar una relación molar de vapor a carbono, S/C, de 1,5 a 2,4.

10 De forma alternativa, el proceso puede incluir introducir una corriente de proceso 10 que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en un primer reactor 101 que contiene un primer catalizador de reformado 102. La corriente de proceso 10 incluye un caudal molar inicial de vapor, F_s , y un caudal molar inicial de carbono basado en hidrocarburos, F_c . Además, el proceso puede incluir introducir una o más corrientes que contienen vapor 20, 22, 24 en la corriente de proceso 12, 14, 16, teniendo la una o más corrientes que contienen vapor 20, 22, 24 un caudal molar de vapor, W_s , que varía de 0 a $5F_s$, y teniendo un caudal molar de carbono basado en metano, W_c , que varía de 0 a $1F_c$, donde se forma una relación molar de vapor a carbono, S/C, de 1,5 a 2,4,

$$\frac{S}{C} = \frac{F_s + W_s}{F_c + W_c}$$

20 donde

El proceso comprende además hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo y vapor en la corriente de proceso 10 en presencia de catalizador de reformado 102 bajo condiciones adiabáticas a una primera temperatura que varía de 425° C a 600° C y una primera presión que varía de 506,65 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción que comprenden hidrógeno y monóxido de carbono en la corriente de proceso 12. En el caso de que en la corriente de proceso 10 inicial haya hidrocarburos C2 a C6, los productos de reacción incluirán metano. La corriente de proceso 12 se retira del reactor 101. Tal como se usa en el presente documento, las condiciones son adiabáticas si el cambio de temperatura real está en torno a un 10 % del asociado con un sistema adiabático teórico, es decir, sin transferencia de calor. Por ejemplo, una reacción endotérmica que provoca una caída de 100° C en la temperatura de la corriente se consideraría adiabático si el cambio secundario causa una desviación no mayor de $\pm 10^\circ$ C del cambio de la temperatura adiabática, es decir, cambios de temperatura de 90 a 110° C todavía se considerarían adiabáticos.

El proceso comprende además calentar la corriente de proceso 12 a una segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C.

De forma simultánea con y/o posterior al calentamiento, el proceso comprende hacer reaccionar metano y vapor en la corriente de proceso 12 en presencia de catalizador de reformado 104 en el reactor 103 a la segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C y una segunda presión P, que varía de 405,32 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción adicionales que comprenden hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente de proceso 16. El término "y/o" incluye las posibilidades de que el calentamiento y la reacción puedan ser simultáneos, la reacción puede ser posterior al calentamiento y el calentamiento puede producirse antes y durante la reacción.

Como se muestra en la FIGURA 1, la corriente de proceso 12 puede calentarse en un intercambiador de calor 70 y seguidamente hacerse reaccionar en el reactor 103. En este caso, el reactor 103 puede ser un reactor adiabático.

Como se muestra en la FIGURA 2, la corriente de proceso 12 puede calentarse con un intercambiador de calor 72 y hacerse reaccionar en el reactor 103. En este caso, el reactor 103 es un reactor no adiabático en el que el intercambiador de calor 72 proporciona calor al reactor 103. El reactor 103 puede ser cualquiera de los diversos tipos de reactores no adiabáticos conocidos en la técnica en los que el calor se suministra por integración con una corriente de proceso a alta temperatura o con gases de combustión a alta temperatura corriente abajo del horno de reformador.

En otra realización, la corriente de proceso 12 puede calentarse en un intercambiador de calor y también calentarse adicionalmente y hacerse reaccionar en el reactor 103 (no mostrado).

El intercambiador de calor 70 y el reactor 103 pueden ser de cualquier diseño y construcción adecuados conocidos en la técnica.

5 El catalizador de reformado 104 puede ser cualquier catalizador de reformado adecuado conocido en la técnica para el reformado de vapor/hidrocarburos. El catalizador de reformado 104 puede comprender al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y mezclas de los mismos.

10 El catalizador de reformado 104 puede ser el mismo que el catalizador de reformado 102 y puede tener similares características geométricas. Los soportes de catalizador pueden ser gránulos realizados en alúmina, aluminato de calcio y/o aluminato de magnesio estables a alta temperatura. Los soportes de catalizador pueden prepararse mezclando alúmina, aluminato de calcio y/o aluminato de magnesio en polvo con un formador de poros, prensar el polvo a la forma deseada y luego calcinar. Los gránulos pueden impregnarse con níquel, cobalto o una mezcla de los mismos por una técnica de impregnación en húmedo para proporcionar una cantidad de NiO o CoO que varía de aproximadamente 10 % en peso hasta 20 % en peso. El NiO o CoO se reducirían a Ni o Co elemental antes de usar como catalizador de reformado. Los gránulos de catalizador pueden ser microporosos o macroporosos o una combinación de los mismos. Los gránulos pueden tener una distribución del tamaño de poros de tipo campana de Gauss normal o pueden tener una distribución de tamaño de poros dual. Los gránulos de catalizador pueden tener un área de la superficie medida por adsorción de nitrógeno por el método BET que varía de 5 hasta 50 m²/g. Como promotor del catalizador puede actuar potasio en una cantidad que varía de aproximadamente 0,2 % en peso hasta 3 % en peso.

20 El catalizador de reformado 104 basado en platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y mezclas de los mismos puede ser microporoso, tener un área de la superficie medida por adsorción de nitrógeno por el método BET elevada, y tener un bajo contenido en metal. El soporte del catalizador en forma de gránulo se prepara a partir de alúmina, aluminato de calcio, aluminato de magnesio o mezclas de los mismos en forma de polvo. El metal o una combinación de metales se impregnan a continuación sobre el soporte. El catalizador puede contener platino, paladio, rodio, rutenio, iridio metal o una combinación de estos metales de aproximadamente 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 3 % en peso.

30 Un experto en la técnica puede seleccionar un catalizador de reformado 104 adecuado. Ejemplos incluyen un catalizador de níquel macroporoso con promotor que no es potasio con distribución de tamaño de poros dual, como se describe en el documento EP 1 241 130A, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Otro ejemplo de un catalizador adecuado incluye catalizador de níquel macroporoso con promotor de potasio con una distribución de tamaño de poros dual, como se describe en la patente de Estados Unidos número 7.449.167, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Otros catalizadores de níquel adecuados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos número 4.990.481, patente de Estados Unidos número 5.773.589 y patente de Estados Unidos número 4.707.351, que se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

40 El catalizador de reformado 104 también puede ser un catalizador de relleno estructurado en el que el catalizador se aplica a modo de recubrimiento rugoso sobre un relleno estructurado.

45 El proceso comprende además retirar la corriente de proceso 16 del reactor 103 a una temperatura de salida que varía de 510° C a 730° C. Para conseguir esta temperatura de salida, la corriente de proceso se calentará suficientemente en el intercambiador de calor 70 y/o reactor 103.

50 La corriente de proceso 16 puede calentarse opcionalmente en un intercambiador de calor después de ser retirada del reactor 103. La temperatura de salida del reactor 103 puede variar de 510° C a 640° C y el proceso puede comprender opcionalmente calentar la corriente de proceso al menos 10° C a una temperatura que varía de 560° C a 650° C.

55 Después de retirar la corriente de proceso 16 del reactor 103, el proceso comprende introducir la corriente de proceso 40 que comprende metano y vapor en una pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador en un horno de reformador 105. Los tubos de reformador 107 que contienen catalizador son sustancialmente verticales (es decir paralelos con la gravedad de la tierra). El horno de reformador 105 tiene un techo, un suelo y paredes laterales. Haciendo reaccionar metano y vapor en el reactor 101 y el reactor 103, el metano y otros hidrocarburos en la corriente de proceso se convertirán suficientemente para evitar la formación de carbono en los de tubos de reformador 107 que contienen catalizador.

60 Los hornos del reformador con una pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador, es decir, reformadores tubulares, son bien conocidos en la técnica. Materiales y procedimientos adecuados de construcción son conocidos. El catalizador en los tubos de reformador que contienen catalizador puede ser cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, un catalizador soportado que comprende níquel. El catalizador usado en los de tubos de reformador que contienen catalizador puede ser el mismo o similar que el catalizador 104.

65 El metano y el vapor en la corriente de proceso 40 se hacen reaccionar en el interior de la pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador a una tercera temperatura que varía de 500° C a 1000° C y una tercera

presión que varía de 202,66 a 5066,5 kPa para formar el gas producto 60 que contiene nitrógeno. El gas producto 60 que contiene nitrógeno se retira de la pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador.

5 El proceso comprende además quemar un gas combustible 50 en un horno de reformador 105 externo a la pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador introduciendo el gas combustible y un gas oxidante a través de los quemadores 109 montados en el techo del horno de reformador 105. Un horno de reformador con quemadores montados en el techo se denomina con frecuencia un reformador "de combustión superior". En determinadas realizaciones, los quemadores 109 pueden estar montados solo en el techo del horno de reformador. El gas de proceso en la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador se mueve desde la parte superior del horno de reformador a la parte inferior del horno de reformador. Por consiguiente, el gas de proceso y las llamas y/o productos de combustión se mueven juntos unos con otros. La mayor temperatura de la llama se dará cerca de la porción superior del horno de reformador.

15 El gas combustible puede ser cualquier gas combustible adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, gas residual de un adsorbedor por variación de presión (PSA) y/o gas combustible de refinería, y/o gas natural. El gas oxidante puede ser cualquier gas oxidante adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, aire.

20 La combustión del gas combustible con gas oxidante proporciona energía para hacer reaccionar metano y vapor en el interior de la pluralidad de tubos de reformador 107 que contienen catalizador. Los productos de combustión de la combustión del gas combustible con el gas oxidante se retiran como gas de combustión 111 del horno de reformador 105. Puede recuperarse calor del gas de combustión como es convencional en la técnica. El gas de combustión puede usarse para calentar el gas de proceso en el intercambiador de calor 70 y/o el reactor 103.

25 La corriente de proceso 40 que entra en los tubos de reformador 107 que contienen catalizador tendrá una relación de la fracción molar, R , en la que

30
$$R = \frac{Y_{CH_4}}{(Y_{H_2} + 0,5 * Y_{CO_2})}$$
, donde Y_{CH_4} es la fracción molar de metano en la corriente de proceso, Y_{H_2} es la fracción molar de hidrógeno en la corriente de proceso, e Y_{CO_2} es la fracción molar de dióxido de carbono en la corriente de proceso. Los autores de la invención han encontrado que la relación de la fracción molar de la corriente introducida en los tubos que contienen catalizador en un reformador de combustión proporciona una indicación de la tendencia a la formación de carbono en el catalizador de reformado en los tubos que contienen catalizador.

35 Menores valores de la relación de la fracción molar, R , corresponden a una menor propensión para la formación de carbono sobre el catalizador en los tubos del reformador. A partir del conocimiento de la cinética de la formación de carbono y gasificación de carbono y la experiencia en el diseño del reformador de combustión superior, los autores de la invención han establecido criterios para valorar si el reformador tiene riesgo de formación de carbono basándose en la relación de la fracción molar, R . El presente proceso permite ajustar la relación de la fracción molar, R , para una relación de valor a carbono dada, de modo que el reformador de combustión superior opera a una baja relación de vapor a carbono sin formación de carbono. El ajuste se consigue variando las condiciones de operación del reactor 101 y/o el reactor 103.

40 Un ejemplo de los criterios de formación de carbono es la Ecuación 1, siguiente:

$$R < 0,327 * \left(\frac{S}{C} \right)^{2,354} \quad (1)$$

45 La Ecuación 1 se refiere a un conjunto dado de parámetros de diseño del reformador para un reformador tubular de combustión superior y la presión de operación del prerreformador 103 y los tubos de reformador 107 de aproximadamente 4053,2 kPa. Para una relación de vapor a carbono dada en el intervalo de 1,5 a 2,4, cuando la relación de la fracción molar, R , es menor de la calculada a partir de la Ecuación (1), se ha encontrado por modelado que el riesgo de formación de carbono sobre el catalizador de reformado es mínimo.

50 Pueden usarse diferentes combinaciones de reactores y catalizadores para conseguir un valor deseado de R que facilite un valor predeterminado de S/C que sea suficientemente bajo para proporcionar la eficiencia de operación deseada. Para obtener una eficiencia de operación óptima o deseable, se compensan el equilibrio que existe entre los beneficios de S/C reducida y el coste del material requerido para conseguir poca o nula formación de carbono. Por ejemplo, un valor de R que es menor que el necesario para un valor deseado de S/C puede dar lugar a un gasto innecesario.

60 En una realización, los reactores 101 y 103 pueden ser ambos reactores adiabáticos. Los catalizadores 102 y 104 pueden ser ambos catalizadores de prerreformado que contienen elevado contenido en níquel conocidos. El reactor 101 puede operar en un intervalo de temperatura de 425 a 600° C y el reactor 103 puede operar en un intervalo de

temperatura de 450 a 650° C. Esta combinación de reactor y catalizador da como resultado poca o nula formación de carbono con una S/C total de 2,0 a 2,2 o superior.

En otra realización, los reactores 101 y 103 pueden ser ambos reactores adiabáticos. El catalizador de reformado 102 puede ser un catalizador de reformado que contiene alto contenido en níquel conocido. El catalizador 104 puede ser un catalizador de reformado que contiene bajo contenido en níquel conocido. El reactor 101 puede operar en un intervalo de temperatura de 425 a 600° C y el reactor 103 puede operar en un intervalo de temperatura de 450 a 730° C. Esta combinación de reactor y catalizador da como resultado poca o nula formación de carbono con una S/C total de 1,8 a 2,0 o superior.

En otra realización, el reactor 101 puede ser un reactor adiabático. El reactor 103 puede ser un reactor convenientemente calentado. El catalizador de reformado 102 puede ser un catalizador de reformado que contiene alto contenido en níquel conocido. El catalizador 104 puede ser un catalizador de reformado que contiene bajo contenido en níquel conocido. El reactor 101 puede operar en un intervalo de temperatura de 425 a 600° C y el reactor 103 puede operar en un intervalo de temperatura de 425 a 730° C. Esta combinación de reactor y catalizador da como resultado poca o nula formación de carbono con una S/C total de 1,5 a 1,8 o superior

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos demuestran que puede evitarse la formación de carbono usando el presente proceso. Para todos los ejemplos, la presión de salida del reactor que precede a la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador y la presión de operación de la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador en un reformador de combustión superior es de aproximadamente 4053,2 kPa. Los procesos mostrados en las FIGURAS 1, 2 y 3 se simulan usando el software de simulación de procesos comercial Aspen Plus®. Los reactores 101 y 103 se han modelado por el simulador de equilibrio químico en Aspen Plus® (Reformador HYSYS) para una presión dada y una aproximación dada al equilibrio químico. En los ejemplos, la relación de la fracción molar *R* se usa para juzgar si el reformador de combustión está en riesgo de formación de carbono. Si la relación de la fracción molar *R* de la corriente de proceso 40 que entra en la pluralidad de tubos que contienen catalizador es mayor que la calculada a partir de la Ecuación (1) para una relación de vapor a carbono S/C dada, el reformador de combustión está en riesgo de formación de carbono. Si *R* es menor que la calculada a partir de la Ecuación (1) para una S/C dada, el reformador de combustión no está en riesgo de formación de carbono.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 corresponde a la FIGURA 1, donde se calienta la corriente de proceso y seguidamente se hace reaccionar en el segundo reactor 103. El hidrocarburo usado en este ejemplo es una alimentación típica de gas natural ligero que consiste en 94,6 % de CH₄, 1,38 % de C₂H₆, 0,19 % de C₃H₈, 1,79 % de CO₂ y 2 % de N₂. Los caudales molares de las corrientes 20, 22 y 24 son cero.

La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado es 2,8° C para ambos, reactor 101 y reactor 103.

El proceso se simula con una relación molar de vapor a carbono de 2,3. Los resultados de la simulación se resumen en la Tabla 1. Las concentraciones de vapor y condiciones de operación seleccionadas se muestran en la Tabla 1. Para la relación molar de vapor a carbono de 2,3, la relación de la fracción molar, *R*, de la corriente de proceso 40 es 1,74. Esta relación es menor que la calculada a partir de la Ec. (1), 2,32 para una relación de vapor a carbono de 2,3. Por tanto, el reformador puede operar con una relación molar de vapor a carbono de 2,3 usando este proceso

TABLA 1

Corriente	10	12	14	40
Parámetro				
H ₂ (% molar)	0,91	7,54	7,54	12,56
CH ₄ (% molar)	28,73	26,95	26,95	24,88
CO ₂ (% molar)	0,54	2,31	2,31	3,44
H ₂ O (% molar)	68,70	62,57	62,57	58,36
Caudal (kmol/h)	7342	7621	7621	7831
Presión (kPa)	4458,52	4053,2	3951,87	3951,87
Temperatura (°C)	535	467	593	536

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 corresponde a la FIGURA 3, un proceso con un único reactor 301 (sin segundo reactor) y un intercambiador de calor 370. La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado en el reactor 301 es 2,8° C.

El proceso se simula con una relación molar de vapor a carbono de 2,3. El hidrocarburo usado en este ejemplo es una alimentación típica de gas natural ligero que consiste en 94,6 % de CH₄, 1,38 % de C₂H₆, 0,19 % de C₃H₈, 1,79 % de CO₂ y 2 % de N₂. Los resultados de la simulación se resumen en la Tabla 2. Las concentraciones de

vapor y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2. Para una relación molar de vapor a carbono de 2,3, la relación de la fracción molar, R , de la alimentación al reformador de combustión 340 es 3,1. Esta relación es mayor que la calculada a partir de la Ec. (1), 2,32 para una relación de vapor a carbono de 2,3. Por tanto, el reformador no puede operar con una relación molar de vapor a carbono de 2,3 usando este proceso sin riesgo de formación de carbono.

TABLA 2

Corriente	310	312	340
Parámetro			
H ₂ (% molar)	0,91	7,54	7,54
CH ₄ (% molar)	28,73	26,95	26,95
CO ₂ (% molar)	0,54	2,31	2,31
H ₂ O (% molar)	68,70	62,57	62,57
Caudal (kmol/h)	7342	7621	7621
Presión (kPa)	4458,52	4053,2	3951,87
Temperatura (°C)	535	467	620

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 corresponde a la FIGURA 1, donde se calienta la corriente de proceso y seguidamente se hace reaccionar en el segundo reactor 103. Los caudales molares de las corrientes 20, 22 y 24 son cero. La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado es 2,8° C para ambos, reactor 101 y reactor 103.

El proceso en el Ejemplo 3 se simula con una relación molar de vapor a carbono de 2,0. El hidrocarburo usado en este ejemplo es una alimentación típica de gas natural ligero que consiste en 94,6 % de CH₄, 1,38 % de C₂H₆, 0,19 % de C₃H₈, 1,79 % de CO₂ y 2 % de N₂. Los resultados de la simulación se resumen en la Tabla 3. Las concentraciones de vapor y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3. Para una relación molar de vapor a carbono de 2,0, la relación de la fracción molar, R , es 1,56. Esta relación es menor que la calculada a partir de la Ec. (1), que es 1,67 para una relación de vapor a carbono de 2,0. Por tanto, el reformador puede operar con una relación molar de vapor a carbono de 2,0 usando este proceso

TABLA 3

Corriente	140	12	14	40
Parámetro				
H ₂ (% molar)	1,00	7,60	7,60	14,97
CH ₄ (% molar)	31,56	29,76	29,76	26,58
CO ₂ (% molar)	0,60	2,37	2,37	3,96
H ₂ O (% molar)	65,62	59,58	59,58	53,52
Caudal (kmol/h)	7117	7388	7388	7695
Presión (kPa)	4458,5	4053,2	3951,87	3951,87
Temperatura (°C)	2	468	649	565
	535			

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 corresponde a la FIGURA 2, donde se calienta la corriente de proceso y se hace reaccionar simultáneamente en el segundo reactor 103. Los caudales molares de las corrientes 20, 22 y 24 son cero. La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado es 2,8° C para el reactor 101 y 28° C para el reactor 103.

El proceso se simula con una relación molar de vapor a carbono de 1,6. El hidrocarburo usado en este ejemplo es una alimentación típica de gas natural ligero que consiste en 94,6 % de CH₄, 1,38 % de C₂H₆, 0,19 % de C₃H₈, 1,79 % de CO₂ y 2 % de N₂. Los resultados de la simulación se resumen en la Tabla 4. Las concentraciones de vapor y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 4. Para una relación molar de vapor a carbono de 1,6, la relación de la fracción molar, R , es 0,88. Esta relación es menor que la calculada a partir de la Ec. (1), 0,99 para una relación de vapor a carbono de 1,6. Por tanto, el reformador puede operar con una relación molar de vapor a carbono de 1,6 usando este proceso.

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 corresponde a la FIGURA 1, donde se calienta la corriente de proceso y seguidamente se hace reaccionar en el segundo reactor 103. Los caudales molares de las corrientes 20, 22 y 24 son cero. Para este ejemplo, el hidrocarburo usado es pentano en lugar de un gas natural ligero típico.

ES 2 581 240 T3

La aproximación al equilibrio de la reacción de reformado es 2,8° C para ambos, reactor 101 y reactor 103.

El proceso se simula con una relación molar de vapor a carbono de 2,3. Los resultados de la simulación se resumen en la Tabla 5. Las concentraciones de vapor y condiciones de operación seleccionadas se muestran en la Tabla 5. Para la relación molar de vapor a carbono de 2,3, la relación de la fracción molar, R , de la corriente de proceso 40 es 1,59. Esta relación es menor que la calculada a partir de la Ec. (1), 2,32 para una relación de vapor a carbono de 2,3. Por tanto, el reformador puede operar con una relación molar de vapor a carbono de 2,3 usando este proceso

TABLA 4

Corriente	10	12	40
Parámetro			
H ₂ (% molar)	1,15	7,68	26,24
CH ₄ (% molar)	36,33	34,52	25,37
CO ₂ (% molar)	0,69	2,46	5,34
H ₂ O (% molar)	60,43	54,55	40,08
Caudal (kmol/h)	6878	7143	8010
Presión (kPa)	4458,52	4053,2	3951,87
Temperatura (°C)	535	471	704

TABLA 5

Corriente	10	12	14	40
Parámetro				
H ₂ (% molar)	0,24	6,15	6,15	10,33
C ₅ H ₁₂ (% molar)	7,98	0	0	0
CH ₄ (% molar)	0	25,16	25,16	23,43
CO ₂ (% molar)	0,00	8,05	8,05	8,72
H ₂ O (% molar)	91,77	60,48	60,48	57,07
Caudal (kmol/h)	7044	8425	8425	8624
Presión (kPa)	4458,52	4053,2	3951,87	3951,87
Temperatura (°C)	449	481	593	544

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un gas producto que contiene hidrógeno (60) que comprende:

(a) introducir una corriente de proceso (10) que comprende vapor y al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, pentano y hexano en un primer reactor (101) que contiene un primer catalizador de reformado (102), teniendo la corriente de proceso (10) un caudal molar inicial de vapor, F_s , y un caudal molar inicial de carbono basado en hidrocarburos, F_c , siendo proporcionado el vapor en la corriente de proceso (10), en una o más corrientes que contienen vapor, o en una combinación de la corriente de proceso (10) y la una o más corrientes que contienen vapor, para proporcionar una relación molar de vapor a carbono, S/C , de 1,5 a 2,4;

(b) introducir la una o más corrientes que contienen vapor (20, 22, 24), cuando están presentes, en la corriente de proceso (12, 14, 16), teniendo la una o más corrientes que contienen vapor (20, 22, 24) un caudal molar de vapor, W_s , que varía de 0 a $5F_s$, y teniendo un caudal molar de carbono basado en metano, W_c , que varía de 0 a $1F_c$ para proporcionar la relación molar de vapor a carbono, S/C , donde

$$\frac{S}{C} = \frac{F_s + W_s}{F_c + W_c}$$

(c) hacer reaccionar el al menos un hidrocarburo y el vapor en la corriente de proceso (10) en presencia del primer catalizador de reformado (102) en condiciones adiabáticas a una primera temperatura que varía de 425° C a 600° C y una primera presión que varía de 506,65 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción que comprenden hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente de proceso (12);

(d) calentar la corriente de proceso (12) a una segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C;

(e) hacer reaccionar metano y vapor en la corriente de proceso (12, 14) en presencia de un segundo catalizador de reformado (104) en un segundo reactor (103) a una segunda temperatura que varía de 425° C a 730° C y una segunda presión que varía de 405,32 kPa a 5573,15 kPa para formar productos de reacción adicionales que comprenden hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente de proceso (16);

(f) retirar la corriente de proceso (16) del segundo reactor (103) a una temperatura de salida que varía de 510° C a 730° C.

(g) seguidamente a la retirada de la corriente de proceso del segundo reactor (103), introducir la corriente de proceso (40) que comprende metano y vapor en una pluralidad de tubos de reformador (107) que contienen catalizador en un horno de reformador (105) que tiene un techo, un suelo y paredes laterales, y hacer reaccionar metano y vapor en la corriente de proceso (40) en el interior de la pluralidad de tubos de reformador (107) que contienen catalizador a una tercera temperatura que varía de 500° C a 1000° C y a una tercera presión que varía de 202,66 a 5066,5 kPa para formar el gas producto (60) que contiene hidrógeno; y

(h) combustión de un gas combustible (50) en horno de reformador (105) externo a la pluralidad de tubos de reformador (107) que contienen catalizador introduciendo el gas combustible y un gas oxidante a través de quemadores (109) montados en el techo del horno de reformador (105) para aportar energía para la reacción de metano y vapor en el interior de la pluralidad de tubos de reformador (107) que contienen catalizador, y retirar un gas de combustión (111) del horno de reformador (105).

2. El proceso de la reivindicación 1 en el que los quemadores están montados únicamente en el techo del horno de reformador para generar llamas en una dirección en equicorriente con la corriente de proceso en la pluralidad de tubos de reformador que contienen catalizador.

3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa de reacción (e) es posterior a la etapa de calentamiento (d).

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que la etapa de reacción (e) es simultánea con la etapa de calentamiento (d).

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura de la corriente de proceso (16) que sale del segundo reactor (103) varía de 510° C a 640°, comprendiendo el proceso además:

calentar la corriente de proceso (16) al menos 10° C hasta una temperatura de entrada que varía de 560° C a 650° C antes de introducir la corriente de proceso (40) que comprende metano y vapor en la pluralidad de tubos de reformador (107) que contienen catalizador.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer catalizador de reformado (102) comprende 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y un primer soporte que comprende 50 % en peso hasta 70 % en peso de al menos uno de alúmina y aluminato de calcio, actuando potasio como promotor del primer catalizador de reformado (102).

7. El proceso de la reivindicación 6 en el que el primer catalizador de reformado (102) comprende 0,5 % en peso hasta 3 % en peso de potasio.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el segundo catalizador de reformado (104) comprende 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, y mezclas de los mismos y un segundo soporte.

5 9. El proceso de la reivindicación 8 en el que el segundo soporte es un soporte refractario que comprende al menos uno de alúmina, aluminato de calcio y aluminato de magnesio.

10 10. El proceso de la reivindicación 8 en el que en el segundo catalizador de reformado actúa como promotor potasio.

11. El proceso de la reivindicación 1 en el que el segundo catalizador de reformado (102) es el mismo que el primer catalizador de reformado (104).

15 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente de proceso (40) que entra en los tubos de reformador (107) que contienen catalizador tiene una relación de la fracción molar, R , que satisface la siguiente ecuación:

$$R < 0,327 * \left(\frac{S}{C} \right)^{2,354}$$

$$R = \frac{Y_{CH_4}}{(Y_{H_2} + 0,5 * Y_{CO_2})}$$

20 en la que Y_{CH_4} es la fracción molar de metano en la corriente de proceso (40), Y_{H_2} es la fracción molar de hidrógeno en la corriente de proceso (40), e Y_{CO_2} es la fracción molar de dióxido de carbono en la corriente de proceso (40); y

en la que las presiones de operación en el primer reactor (101), el segundo reactor (103) y los tubos de reformador (107) que contienen catalizador son de aproximadamente 4053,2 kPa.

25 13. El proceso de la reivindicación 1 en el que el primer catalizador de reformado (102) y el segundo catalizador de reformado (104) comprenden 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y la etapa de reacción (e) es posterior a la etapa de calentamiento (d), y donde S/C varía de 2,0 a 2,2.

30 14. El proceso de la reivindicación 1 en el que el primer catalizador de reformado (102) comprende 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que comprende níquel, cobalto y mezclas de los mismos, el segundo catalizador de reformado (104) comprende 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y la etapa de reacción (e) es posterior a la etapa de calentamiento (d), y donde S/C varía de 1,8 a 2,0.

35 15. El proceso de la reivindicación 1 en el que el primer catalizador de reformado (102) comprende 30 % en peso hasta 50 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y el segundo catalizador de reformado (104) comprende 10 % en peso hasta 20 % en peso de al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos y la etapa de reacción (e) es simultánea con la etapa de calentamiento (d), y donde S/C varía de 1,5 a 1,8.

40

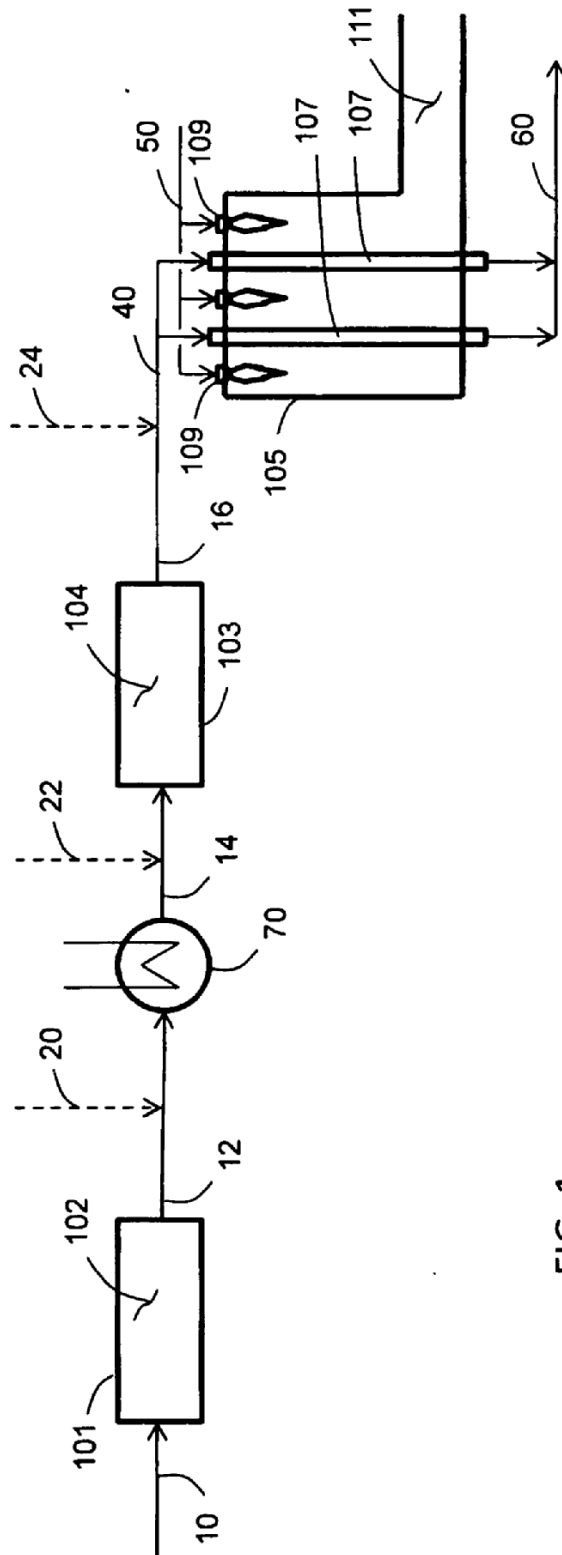


FIG. 1

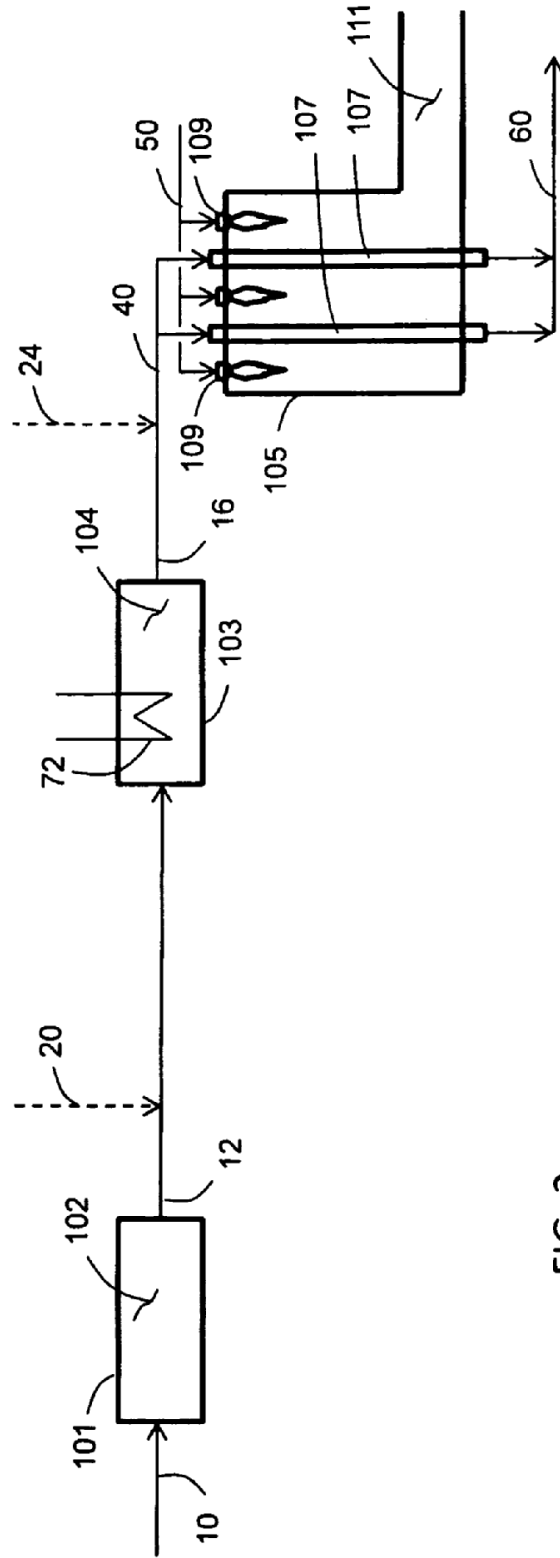


FIG. 2

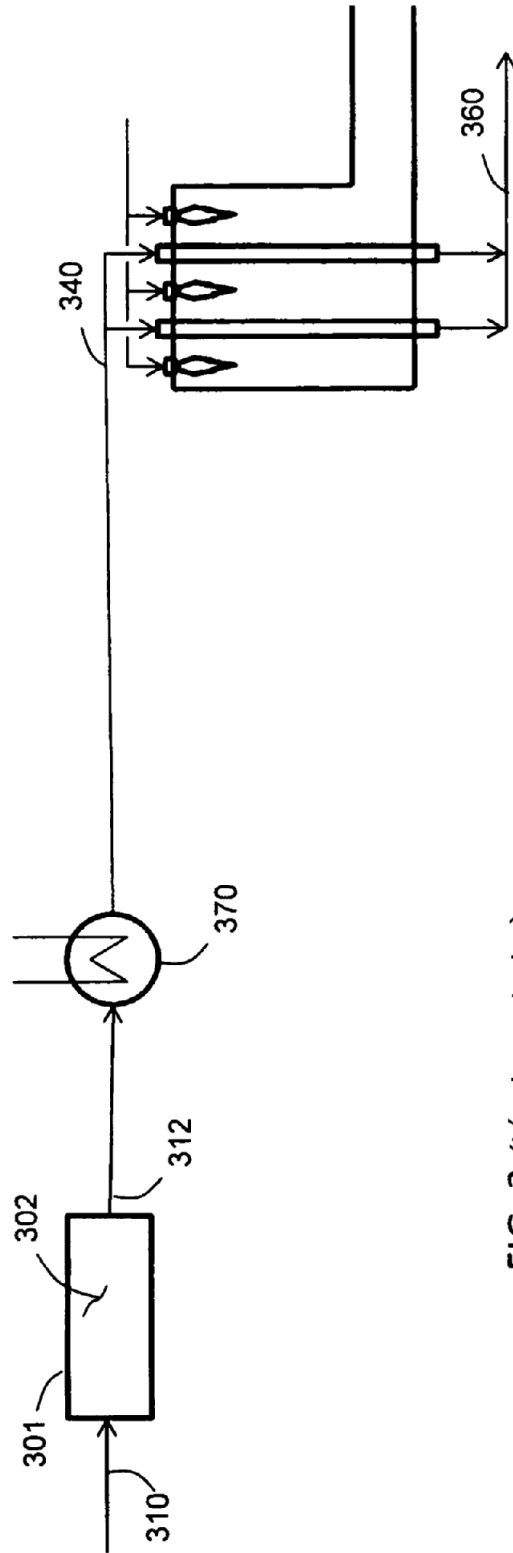


FIG. 3 (técnica anterior)