



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 261 292**

51 Int. Cl.:
C01B 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01110816 .4**

96 Fecha de presentación : **04.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1157968**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2001**

54 Título: **Procedimiento para la reformación catalítica autotérmica de hidrocarburos con vapor.**

30 Prioridad: **20.05.2000 DE 100 25 032**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **16.11.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **09.06.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **09.06.2009**

73 Titular/es: **Umicore AG. & Co. KG.**
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang, DE

72 Inventor/es: **Ahlborn, Rainer;**
Baumann, Frank y
Wieland, Stefan

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

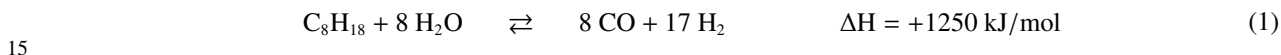
ES 2 261 292 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reformación catalítica autotérmica de hidrocarburos con vapor.

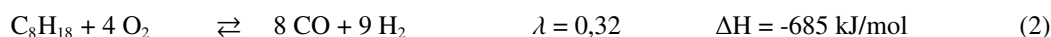
5 El invento se refiere a un procedimiento para la reformación catalítica autotérmica de hidrocarburos con vapor, por conducción de una mezcla de productos de partida (eductos), calentada a una temperatura de precalentamiento, a base de los hidrocarburos, oxígeno o oxígeno o vapor de agua, sobre un catalizador.

10 Para la producción de hidrógeno se pueden hacer reaccionar, tal como es sabido, hidrocarburos a altas temperaturas en la presencia de vapor de agua junto a un apropiado catalizador para dar hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. La reacción es fuertemente endotérmica y se desarrolla por ejemplo de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



Es característica para esta reacción la denominada relación de vapor/carbono S/C (del inglés Steam to Carbon ratio). En la ecuación de reacción (1) S/C es igual a 1.

20 Otra posibilidad conocida para la producción de hidrógeno es la oxidación parcial catalítica CPO (del inglés Catalytic Partial Oxidation). En este caso los hidrocarburos se hacen reaccionar en presencia de oxígeno junto a un catalizador, por ejemplo de acuerdo con la ecuación de reacción (2) para dar monóxido de carbono e hidrógeno. Una importante magnitud característica para la oxidación parcial es el índice de aire λ , que se define como la relación entre el número de moles empleados de oxígeno al número de moles de oxígeno, que se necesita para una oxidación completa (véase la ecuación de reacción (3)):



35 El presente invento se ocupa de otra posibilidad adicional para la obtención de hidrógeno, a saber la denominada reformación autotérmica con vapor. Este procedimiento combina la oxidación parcial catalítica con la reformación con vapor, realizándose que la oxidación parcial exotérmica proporciona el necesario calor de reacción para la subsiguiente reformación endotérmica con vapor. La mezcla de productos de partida se puede precalentar en este caso a una temperatura de precalentamiento. La mezcla de productos se encuentra, a la temperatura que reina a la salida del reactor, en un equilibrio termodinámico de la reacción de desplazamiento (en inglés shift) del gas de agua. La reformación autotérmica con vapor reúne las ventajas de la oxidación parcial catalítica (buen comportamiento de iniciación (en inglés start)) con las de la reformación con vapor (altos rendimientos de hidrógeno).

40 El documento de patente de los EE.UU. US 4.415.484 divulga un catalizador para su utilización en un reactor autotérmico de reformación. El catalizador contiene de 0,01 a 6% de rodio, así como de 10 a 35% de óxido de calcio sobre un soporte a base de óxido de aluminio, que además de ello está activado (promovido) con aproximadamente 3 a 15% de magnesio. El catalizador se emplea en forma de nódulos (en inglés pellets) y se distingue en especial por una pequeña tendencia a la coquificación con bajas relaciones de oxígeno/carbono. Un típico sistema de catalizador para la realización de la reformación autotérmica contiene, según este documento, a lo largo de aproximadamente un tercio de su longitud, un catalizador de óxido de hierro para la oxidación parcial y, a lo largo de los dos tercios de su longitud, el descrito catalizador de rodio.

50 El documento de solicitud de patente internacional WO 98/55227 describe un catalizador bifuncional para la oxidación parcial de hidrocarburos. Éste posee una actividad deshidrogenadora para la deshidrogenación de los hidrocarburos, así como la capacidad de oxidar selectivamente a la cadena de los hidrocarburos. La actividad deshidrogenadora es puesta a disposición por metales del octavo grupo del sistema periódico, mientras que la oxidación selectiva se efectúa mediante oxígeno ionizado. Una fuente de oxígeno ionizado la constituyen óxidos, que cristalizan con una estructura de fluorita o una estructura de perovskita, tales como por ejemplo óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de bismuto, etc. Un catalizador preferido es por ejemplo el de Pt/CeGdO. Éste se emplea en forma nodulizada (en inglés pelletized) con unos diámetros de 1,125 a 1,5 pulgadas = de 28,575 a 38,1 mm.

60 El documento WO 99/48805 describe un procedimiento para la producción catalítica de hidrógeno mediante una oxidación parcial que se mantiene por sí sola (automantenible) y una reformación de hidrocarburos con vapor, en el que se hace reaccionar una mezcla de los hidrocarburos y de un gas que contiene oxígeno y eventualmente de vapor en presencia de un catalizador, que contiene rodio dispersado sobre un material de soporte, el cual contiene como cationes cerio y zirconio. El catalizador se emplea en una forma granulada.

65 El documento de solicitud de patente alemana DE 197.27.841 A1 describe un procedimiento y un dispositivo para la reformación autotérmica de hidrocarburos, en los cuales el material combustible es aportado a través de una disposición de aportación a un reactor de reformación de dos etapas. El material reformado resultante es conducido en un intercambiador de calor según un modo de intercambio de calor y en contracorriente con respecto a sustancias

de partida de la reformación, que son conducidas desde fuera hacia dentro. El material combustible aportado a través de la disposición de aportación es aplicado junto con la sustancia de partida directamente sobre una zona de reacción que tiene un catalizador, en la que se llevan a cabo la combustión y la reformación y respectivamente la catálisis. El reactor de reformación contiene, en una zona superior, un cuerpo alveolar revestido con un catalizador y, en una zona inferior, una carga a granel cubierta con un catalizador. En lugar de la carga a granel, se puede utilizar también un cuerpo alveolar.

La reformación autotérmica con vapor se manifiesta como un apropiado procedimiento para la producción de hidrógeno a bordo de un vehículo automóvil que se hace funcionar con pilas (celdas) de combustible, puesto que con este procedimiento se puede obtener el hidrógeno necesario para el funcionamiento de las pilas de combustible a partir de los materiales combustibles utilizados para motores de combustión convencionales. Presenta una importancia esencial para este sector de empleo la productividad de hidrógeno, que se puede referir tanto al volumen del catalizador, ecuación (4), como también a la masa del metal noble empleado, ecuación (5):

$$P_{Kat} = \frac{V_{H_2}}{V_{Kat} \cdot t} \left[\frac{Nm^3}{l_{Kat} \cdot h} \right] \quad (4)$$

$$P_{EM} = \frac{V_{H_2}}{M_{EM} \cdot t} \left[\frac{Nm^3}{g_{EM} \cdot h} \right] \quad (5)$$

P_{Kat} : productividad de hidrógeno referida al volumen V_{Kat} del catalizador

P_{EM} : productividad de hidrógeno referida a la masa del metal noble

V_{H_2} : volumen del hidrógeno producido en condiciones normales (de presión y temperatura)

t: tiempo.

Es misión del presente invento presentar un procedimiento para la reformación autotérmica con vapor, que se distinga por una muy alta productividad de hidrógeno y que por consiguiente sea muy bien apropiado para el empleo en sistemas móviles.

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de un procedimiento para la reformación catalítica autotérmica de hidrocarburos con vapor, por conducción de una mezcla de productos de partida, calentada a una temperatura de precalentamiento, a base de los hidrocarburos, oxígeno y agua o vapor de agua, sobre un catalizador. El procedimiento está caracterizado porque se hace funcionar de manera adiabática y el catalizador tiene sobre un cuerpo de soporte un revestimiento a base de una masa catalítica, que contiene rodio en una concentración de 0,1 a 2% en peso, referida a su peso total, sobre un material de soporte oxidico, seleccionado entre el grupo formado por óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio u óxidos mixtos de éstos, y realizándose que

la masa catalítica contiene adicionalmente platino con una relación de pesos de rodio a platino comprendida entre 20:1 y 2:1.

El procedimiento es de una sola etapa, es decir que la mezcla de productos de partida se conduce sobre un único catalizador, que está en situación de poner a disposición en la zona de entrada del catalizador, mediante una oxidación parcial catalítica de la mezcla de productos de partida, la energía necesaria para la reformación endotérmica con vapor. En este caso, la temperatura de la mezcla de productos de partida se aumenta desde la temperatura de precalentamiento hasta la necesaria temperatura de reacción entre 600 y 900°C. La oxidación parcial y la reformación con vapor tienen en este caso una transición fluida entre ellas.

El catalizador, que se ha de utilizar conforme al invento, contiene sobre un cuerpo de soporte una masa catalítica, que ha sido aplicada en forma de un revestimiento sobre las superficies geométricas del cuerpo de soporte. Cuerpos de soporte preferidos son cuerpos alveolares monolíticos a base de un material cerámico o un metal, cuerpos espumados cerámicos o metálicos de celdillas abiertas, chapas metálicas o piezas componentes conformadas de una manera irregular. El grosor del revestimiento catalítico está situado por regla general entre 20 y 100 μm .

Una ventaja de esta disposición del catalizador es su capacidad térmica relativamente pequeña. Además, la totalidad de la masa de reacción es accesible muy bien para los reaccionantes por propagación en forma de una capa. Esto conduce a una gran actividad específica del catalizador y a una alta dinámica del proceso de catálisis, es decir que el procedimiento puede seguir con mucha rapidez los requisitos variables en cuanto a la producción de hidrógeno en el vehículo automóvil. Es esencial en este caso también el hecho de que el proceso se hace funcionar de una manera adiabática. Del proceso de catálisis no se substrahe por lo tanto nada de calor a través de intercambiadores de calor, tal como se da el caso por ejemplo en el reactor conforme al documento DE 197.27.841 A1. El procedimiento conforme al

invento tiene, por lo tanto, un muy breve tiempo de puesta en funcionamiento después del arranque en frío del vehículo automóvil, puesto que ninguna pieza componente innecesaria se tiene que calentar a la temperatura de funcionamiento.

La masa catalítica contiene por lo menos rodio y platino sobre un material de soporte oxídico, finamente dividido. En el caso de la masa catalítica se trata por lo tanto de un catalizador soportado o de un catalizador soportado. El concepto de catalizador soportado se refiere, dentro del marco de este invento, solamente a la masa catalítica y se diferenciará nítidamente del catalizador, que consiste en el cuerpo de soporte con el catalizador soportado aplicado sobre él en forma de un revestimiento.

Como material de soporte oxídico para los metales del grupo del platino entran en cuestión óxidos tomados del grupo formado por óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio u óxidos mixtos de éstos, y zeolitas. Preferiblemente, se emplean materiales con una superficie específica de más que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, con el fin de hacer posible una distribución dispersa lo más altamente que sea posible de los componentes activos catalíticamente sobre esta gran superficie. Las técnicas para la producción de un catalizador soportado de tal índole y para el revestimiento de un cuerpo de soporte inerte con éste son conocidas para un experto en la especialidad.

Para la estabilización térmica y como promotores (activadores) la masa catalítica puede contener adicionalmente por lo menos un óxido seleccionado entre el grupo formado por óxido de boro, óxido de bismuto, óxido de galio, óxidos de los metales alcalinos, óxidos de los metales alcalino-térreos, óxidos de los elementos de grupos secundarios y óxidos de los metales de tierras raras, en una concentración de hasta 40% en peso, referida al peso total de la masa catalítica.

La masa catalítica contiene como metal noble de 0,1 a 2% en peso de rodio, referido a su peso total. El rodio tiene una alta actividad para la reformación con vapor, siendo al mismo tiempo pequeña su actividad de oxidación, comparada con la del platino. Con ello se amortigua la oxidación parcial de la mezcla de productos de partida a la entrada del catalizador, y se evitan altas puntas de temperatura, que podrían destruir al catalizador. Con el fin de adaptar la actividad de oxidación a los requisitos del proceso, la masa catalítica contiene todavía también platino con una relación de pesos de rodio a platino entre 20:1 y 2:1, preferiblemente de 10:1 a 3:1. Es importante en este caso el hecho de que la proporción en peso de platino es menor que la de rodio, con el fin de evitar una oxidación tempestuosa a la entrada del catalizador.

Preferiblemente, se utiliza una masa catalítica que contiene rodio y platino sobre un óxido de aluminio activo. Esta masa catalítica puede contener adicionalmente todavía óxido de cerio, con el fin de disminuir las deposiciones de hollín y para aumentar la resistencia al azufre.

El procedimiento se puede hacer funcionar con hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o con mezclas de hidrocarburos tales como bencina o un aceite diesel (gasóleo). Según sea el hidrocarburo utilizado se puede trabajar con unas relaciones de vapor/carbono S/C comprendidas entre 0,7 y 4. El índice de aire λ de la mezcla de productos de partida y su temperatura de precalentamiento se escogen en tal caso de tal manera que a la salida del catalizador se ajuste una temperatura comprendida entre 600 y 900°C.

El procedimiento propuesto constituye solamente una parte de un procedimiento global para la obtención de hidrógeno a bordo de un vehículo automóvil equipado con pilas de combustible. El procedimiento global abarca, junto a la reformación autotérmica, todavía por ejemplo una o varias etapas de desplazamiento del gas de agua. Además, el procedimiento global contiene también una combustión catalítica del gas de escape de los ánodos de la pila de combustible. La reacción en las etapas de desplazamiento del gas de agua y la combustión catalítica son exotérmicas y suministran durante el funcionamiento permanente del vehículo la necesaria cantidad de calor para precalentar la mezcla de productos de partida a una apropiada temperatura de precalentamiento comprendida entre aproximadamente 270 y 350°C.

Al realizar el arranque en frío, el catalizador se hace funcionar durante breve tiempo con una mezcla de productos de partida que contiene solamente los hidrocarburos y oxígeno del aire, con el fin de calentar al sistema global rápidamente hasta la temperatura de funcionamiento, mediante una oxidación parcial catalítica en presencia del catalizador. Después de haberse alcanzado las temperaturas de funcionamiento, se pasa a la reformación autotérmica, añadiendo vapor de agua a la mezcla de productos de partida. Alternativamente a esto, las temperaturas de funcionamiento se pueden ajustar también mediante otras medias de precalentamiento.

Ejemplo comparativo 1

Una mezcla de isooctano y tolueno (en cada caso con 50% en peso) se reformó de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

En el caso del catalizador empleado en el procedimiento, se trataba de un cuerpo alveolar cerámico revestido con un catalizador, que tenía una densidad de celdillas de 62 celdillas por centímetro cuadrado y un volumen de 35 ml. El revestimiento catalítico consistía en un catalizador soportado de rodio/óxido de aluminio y se había aplicado sobre el cuerpo alveolar en una concentración de 150 gramos por litro. La concentración de revestimiento del rodio era de 1 g/l.

ES 2 261 292 T5

Para la realización de la reformación autotérmica, los hidrocarburos líquidos fueron evaporados. A continuación, los productos de partida evaporados, así como el aire necesario, se calentaron en cada caso por separado a 350°C y luego se condujeron en común sobre el catalizador, con el fin de precalentarlo primeramente por oxidación parcial catalítica hasta su temperatura de funcionamiento, de aproximadamente 600°C. Después de haberse alcanzado la temperatura de funcionamiento, el vapor de agua necesario se añadió dosificadamente a la mezcla de productos de partida. En el funcionamiento estacionario, el catalizador se cargó con las siguientes cantidades de sustancias:

Isooctano/tolueno: 267 g/h

10 Agua: 526 g/h

Aire: 908 NI/h

(NI = litros en condiciones normales por hora)

15 La temperatura de la mezcla de gases productos, que salía del catalizador, estaba situada entre 680 y 700°C.

El material reformado seco contenía 36% en volumen de hidrógeno, 12,2% en volumen de monóxido de carbono, 11,8% en volumen de dióxido de carbono y 40% en volumen de nitrógeno. A partir de esto se calcula una productividad de hidrógeno de $P_{\text{Kat}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ [metros cúbicos en condiciones normales/litro por hora], y respectivamente $P_{\text{EM}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ = [metros cúbicos en condiciones normales/gramo por hora].

Ejemplo comparativo 2

25 Se reformó isooctano de acuerdo con el procedimiento conforme al invento. Se empleó el mismo catalizador y en las mismas condiciones de funcionamiento que en el Ejemplo comparativo 1.

En el funcionamiento estacionario el catalizador se cargó con las siguientes cantidades de sustancias:

30 Isooctano: 267 g/h

Agua: 509 g/h

35 Aire: 981 NI/h

La temperatura de la mezcla de gases productos, que salía del catalizador, estaba situada entre 680 y 700°C.

El material reformado seco contenía 37% en volumen de hidrógeno, 12,0% en volumen de monóxido de carbono, 9,4% en volumen de dióxido de carbono y 40,6% en volumen de nitrógeno. A partir de esto se calcula una productividad de hidrógeno de $P_{\text{Kat}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{lh}$, y respectivamente $P_{\text{EM}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{gh}$.

Por el contrario, a partir del Ejemplo 7 del documento WO 99/48805 mediando la suposición de una densidad aparente típica para el granulado de catalizador de 500 g/l, se establece solamente una productividad de hidrógeno de $p_{\text{Kat}} = 1,8 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ y respectivamente $P_{\text{EM}} = 3,6 \text{ Nm}^3/\text{gh}$.

45 La productividad de hidrógeno del procedimiento conforme al invento es por lo tanto mayor en más de un orden de magnitud que la de procedimientos conocidos, y hace posible por consiguiente a igualdad de producción de hidrógeno un empequeñecimiento esencial del reactor que es necesario para esto.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la reformación catalítica autotérmica de hidrocarburos con vapor por conducción de una mezcla de productos de partida, calentada a una temperatura de precalentamiento, a base de los hidrocarburos, oxígeno y agua o vapor de agua, sobre un catalizador,

10 haciéndose funcionar el procedimiento en una sola etapa y adiabáticamente, y teniendo el catalizador sobre un cuerpo de soporte un revestimiento a base de una masa catalítica, que contiene rodio en una concentración de 0,1 a 2% en peso, referida a su peso total, sobre un material de soporte oxidico, seleccionado entre el grupo formado por óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio u óxidos mixtos de éstos y zeolitas, y realizándose que

la masa catalítica contiene adicionalmente platino con una relación de pesos de rodio a platino comprendida entre 20:1 y 2:1.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose que

20 la masa catalítica contiene adicionalmente por lo menos un óxido seleccionado entre el grupo formado por óxido de boro, óxido de bismuto, óxido de galio, óxido de los metales alcalinos, óxidos de los metales alcalino-térreos, óxidos de los elementos de grupos secundarios y óxidos de los metales de tierras raras, en una concentración de hasta 40% en peso, referida al peso total de la masa catalítica.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose que como material de soporte para el rodio y eventualmente el platino se utiliza un óxido de aluminio activo.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, realizándose que la masa catalítica contiene adicionalmente óxido de cerio.

30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, realizándose que como cuerpo de soporte para el revestimiento catalítico se utilizan cuerpos alveolares monolíticos a base de un material cerámico o un metal, cuerpos espumados cerámicos o metálicos de celdillas abiertas, chapas metálicas o piezas componentes conformadas de una manera irregular.

35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, realizándose que como hidrocarburo se emplean hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o mezclas de hidrocarburos tales como bencina o un aceite diesel (gasóleo).

40 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, realizándose que el índice de aire λ de la mezcla de productos de partida y su temperatura de precalentamiento se escogen de tal manera que a la salida del catalizador se ajuste una temperatura comprendida entre 600 y 900°C.

45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, realizándose que en la mezcla de productos de partida se ajusta una relación S/C comprendida entre 0,7 y 4.

50

55

60

65