



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0719620-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0719620-2

(22) Data do Depósito: 26/12/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 10/07/2008

(51) Classificação Internacional: C07C 27/06; B01J 23/00

(30) Prioridade Unionista: US 11/645,970 de 26/12/2006

(54) Título: PROCESSO DE REFORMA TERMICAMENTE NEUTRO PARA A PRODUÇÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE RICO EM HIDROGÊNIO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL DE HIDROCARBONETO LÍQUIDO E CATALISADOR PARA USO NUM PROCESSO DE REFORMA TERMICAMENTE NEUTRO

(73) Titular: KING FAHD UNIV. OF PETROLEUM & MINERALS. Endereço: 9009 WEST LOOP SOUTH, Dhahran, 31261, ARÁBIA SAUDITA(SA); SAUDI ARABIAN OIL COMPANY. Endereço: R-3296, ADMINISTRATION BUILDING, DHAHRAN 31311, ARÁBIA SAUDITA(SA)

(72) Inventor: TOMOYUKI INUI; BASHIR OSAMA DABBOUSI; SHAKEEL AHMED; FAHAD IBRAHIM AL-MUHAISH; MOHAMMED ABDUL BARI SIDDIQUI

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 02/10/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 02/10/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO DE REFORMA TERMICAMENTE NEUTRO PARA A PRODUÇÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE RICO EM HIDROGÊNIO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL DE HIDROCARBONETO LÍQUIDO E CATALISADOR PARA USO NUM PROCESSO DE REFORMA TERMICAMENTE NEUTRO”

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a um processo termicamente neutro para a reforma de hidrocarbonetos combustíveis líquidos baseados em petróleo e, mais especificamente, ao uso de um catalisador de multicomponentes no dito processo termicamente neutro de reforma.

Histórico da invenção

[002] A produção anual mundial total atual de hidrogênio é de cerca de meio trilhão de m³ por ano. A necessidade de quantidades ainda maiores de hidrogênio é um obstáculo ainda maior, especialmente com as novas exigências legislativas e pressão para produzir combustíveis com conteúdo de enxofre ultrabaixo, enquanto fontes de petróleo disponíveis se tornam mais carregadas com conteúdos maiores de enxofre e metais.

[003] A necessidade de hidrogênio adicional em refinarias é claramente crescente, atualmente a taxa de 6,3% por ano, e continuará crescendo rapidamente num futuro previsível.

[004] Além disso, células de combustível baseadas em hidrogênio para aplicações automotivas e estacionária ganham popularidade por várias razões, incluindo suas maiores eficiências e menores emissões. Não obstante, o uso de hidrogênio puro como um combustível em aplicações automotivas e residenciais enfrenta muitos obstáculos e tem muitas limitações. A infra-estrutura para entregar hidrogênio é inadequada, o reabastecimento de hidrogênio gasoso pode ser lento, e o armazenamento de hidrogênio é problemático. As

alternativas para produzir e usar hidrogênio da futurista geração de hidrogênio baseada em energia solar até a mais pragmática reforma de hidrocarbonetos. Considera-se o uso de hidrocarbonetos combustíveis líquidos/gasosos para gerar hidrogênio como uma solução imediata para produção de hidrogênio em larga escala. Além da economia e facilidade de reforma, esta opção é vista como sendo mais prática que utilizar a rede de distribuição existente.

[005] A conversão de hidrocarbonetos combustíveis em hidrogênio pode ser executada por vários processos, incluindo reforma de vapor d'água/hidrocarboneto (HSR), reforma por oxidação parcial (POR), e reforma autotérmica (ATR). A reforma de vapor d'água/hidrocarboneto envolve a reação de vapor d'água com o combustível na presença de um catalisador para produzir hidrogênio e CO dada nas equações (1) e (2) para metano, CH₄, e isoctano, C₈H₁₈ (2,2,4-trimetil-pentano), que se usa como um substituto para gasolina. Uma vez que a reforma de vapor d'água é endotérmica, um pouco do combustível deve ser queimado e o calor transferido para o reformador via trocadores de calor.



[006] A oxidação parcial envolve a reação de oxigênio com combustível para produzir hidrogênio e CO ilustrada nas equações (3) e (4), quando a razão de oxigênio para combustível é menor que aquela requerida para combustão total, isto é, conversão completa em CO₂ e H₂O.



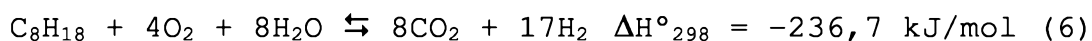
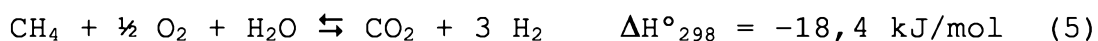
[007] A oxidação parcial pode ser executada com um

catalisador (oxidação parcial catalítica) ou sem um catalisador (oxidação parcial não-catalítica). As taxas de reação são muito maiores para oxidação parcial que para reforma de vapor d'água, mas a produção de hidrogênio por carbono no combustível é menor. A oxidação parcial não-catalítica requer temperaturas de reação acima de 1000°C para atingir taxas rápidas de reação. Embora a reação seja exotérmica, um pouco do combustível dever ser queimado porque a quantidade de calor gerado pela reação não é suficiente para pré-aquecer o suprimento para atingir taxas ótimas. Recentemente, houve interesse em oxidação parcial catalítica uma vez que ela opera em temperaturas menores que a via não-catalítica. Temperaturas operacionais menores provêm melhor controle sobre a reação, minimizando assim a formação de coque e permitindo uma escolha mais ampla de materiais de construção para o reator.

[008] Está se testando reforma por oxidação parcial catalítica de gás natural em plantas-piloto para processos de gás a líquido (GTL). Nestes casos, uma das vantagens é que o gás de síntese tendo uma razão molar de H_2/CO menor pode ser usado diretamente em conversores catalíticos sucessivos para produzir produtos líquidos sintéticos. Embora o elevado calor endotérmico para a reforma por vapor d'água de gás natural seja evitado pelo calor da oxidação parcial exotérmica, não se utilizam os átomos de hidrogênio na água, isto é, a fonte barata e abundante de hidrogênio, como uma parte da fonte de hidrogênio. Portanto, para o propósito de produção de hidrogênio, este método não é suficiente. Além disso, este processo não pode evitar combustão do gás de suprimento e os gases produzidos, resultam numa diminuição de seletividade

para H₂ e/ou CO.

[009] A reforma autotérmica envolve a reação de oxigênio, vapor d'água, e combustível para produzir hidrogênio e CO₂, e pode ser vista como uma combinação de oxidação parcial e reforma de vapor d'água dada nas equações (5) e (6). Na essência, este processo pode ser visto como uma combinação de POR e HSR.



[010] A escolha do processo de reação pode ser usada para reforma a bordo depende de muitos fatores, incluindo as características operacionais da aplicação (por exemplo, demanda de energia variável, início rápido, e paradas freqüentes) e o tipo de pilha de célula de combustível. HSR é transferência limitada de calor e como tal não responde rapidamente às mudanças na demanda de energia (isto é, "seguidores de carga"). Quando a demanda de energia diminui rapidamente, o catalisador pode superaquecer, causando sinterização, que por sua vez resulta em perda de atividade. ATR pode superar as limitações de seguidores de carga de HSR, porque o calor requerido para a reação endotérmica é gerado dentro do leito catalítico, uma propriedade que permite resposta mais rápida a mudanças de demandas de energia e início mais rápido.

[011] Para fornecer a grande quantidade necessária de calor para reformar vapor d'água, os métodos autotérmicos envolvem a combustão a priori de estoque de abastecimento antes de entrar no reformador catalítico; o gás aquecido é então introduzido no leito catalítico. Portanto, o fornecimento de calor é limitado pela capacidade térmica dos

gases reagentes, e não atinge melhoramentos essenciais. Mais recentemente, a combustão de uma parte do suprimento de hidrocarboneto foi executada usando combustão catalítica. Entretanto, uma vez que a combustão catalítica está limitada pela temperatura máxima de leito catalítico em torno de 1000-1100°C, a situação não é essencialmente diferente da combustão homogênea a priori.

Sumário da invenção

[012] Numa incorporação da presente invenção, um processo termicamente neutro de reforma empregando um catalisador composto de multicomponentes supera os problemas supramencionados e processa hidrocarbonetos combustíveis líquidos confiável e eficientemente. A presente invenção mostra que uma pequena quantidade de metais do grupo da platina pode melhorar a atividade do catalisador de reforma termicamente neutro suportado por metal base provendo espalhamento de hidrogênio sobre a superfície de catalisador.

[013] O efeito de espalhamento de hidrogênio impede a deposição de carbono no catalisador o que retarda a desativação do catalisador. Usando um catalisador de multicomponentes, as funções de combustão catalítica e reforma de vapor d'água são significativamente melhoradas e, além disso, evitam-se formação de coque e envenenamento por enxofre. O calor produzido pela combustão catalítica induz a reforma por vapor d'água endotérmica de hidrocarbonetos na mesma superfície catalítica levando a uma reforma ultrarrápida.

[014] Noutra incorporação da presente invenção, um catalisador de multicomponentes empregado em pregado para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio usando o

processo termicamente neutro de reforma foi aplicado com sucesso na reforma de hidrocarbonetos combustíveis líquidos baseados em petróleo leve e pesado, incluindo isoctano, nafta, querosene, e diesel sem nenhuma desativação detectável de catalisador devida à formação de coque ou sulfidação pela ação de funções catalíticas distintas dos espalhamentos de hidrogênio e oxigênio. Atingiram-se mais de 97% de conversão de hidrocarbonetos combustíveis líquidos com elevada velocidade espacial horária gasosa.

[015] A composição catalítica da presente invenção compreende os óxidos de metal do grupo de terras raras, tais como óxido de lantânio e/ou óxido de cério e misturas dos mesmos, um membro do grupo consistindo de níquel elementar, um composto redutível de níquel e misturas dos mesmos, um membro dos metais do grupo da platina, tal como platina elementar ou um composto de platina e um membro do Grupo IV B, tal como zircônio ou compostos de zircônio. Os metais do grupo da platina podem ser usados como mais que um metal, por exemplo, dois ou três metais, incluindo ródio ou compostos de ródio e misturas dos mesmos. Igualmente, pode ser usado um óxido de metal do Grupo VII B da Tabela Periódica para melhorar a eficiência da reforma termicamente neutra do estoque de abastecimento de hidrocarboneto líquido.

[016] De acordo com outra incorporação da presente invenção, provê-se também um processo para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio consistindo de hidrogênio e monóxido de carbono com menos que 1,5% em volume de metano e dióxido de carbono. O processo compreende contatar hidrocarbonetos líquidos vaporizados, ar/oxigênio e vapor d'água com o catalisador de multicomponentes. O processo

desta invenção pode ser executado numa ampla faixa de condições operacionais. Ditam-se o nível das condições operacionais pelo estoque de abastecimento usado e pelo nível de conversão requerido.

Breve descrição dos desenhos

[017] A Figura 1 é uma representação esquemática do processo termicamente neutro de reforma da presente invenção;

[018] A Figura 2 é uma comparação esquemática de tipos convencionais de processos de reforma contra o processo de reforma da presente invenção; e

[019] A Figura 3 é uma comparação esquemática conceitual de vários processos de reforma.

Descrição detalhada da invenção

[020] Numa incorporação preferida da presente invenção, emprega-se um catalisador de multicomponentes num processo para produção de gás rico em hidrogênio a partir de frações líquidas de petróleo mais pesadas com baixo teor de enxofre.

[021] Um catalisador da presente invenção compreende membros dos óxidos de metais do grupo de terras raras, tais como óxido de lantânio e/ou óxido de cério e misturas dos mesmos, um membro selecionado do grupo consistindo de níquel elementar, um composto redutível de níquel e misturas dos mesmos, um membro dos metais do grupo da platina, tal como platina elementar ou um composto de platina. Os metais do grupo da platina podem ser usados como mais que um metal, por exemplo, dois ou três metais, incluindo ródio ou compostos de ródio e misturas dos mesmos. Além disso, podem ser usados promotores do Grupo VII B da Tabela Periódica, tal como rênio, para melhorar a eficiência da reforma termicamente neutra do estoque de abastecimento de hidrocarbonetos

líquidos.

[022] A composição geral do catalisador da presente invenção, juntamente com a porcentagem em peso de cada constituinte, é como se segue: de 0,5 a 15% de Ni, de 0,5 a 10% de Ce_2O_3 , de 0,5 a 5% de La_2O_3 , de 0,1 a 2% de Pt, de 0,5 a 3% de ZrO_2 , de 0,1 a 2% de Rh, e de 0,1 a 2% de Re.

[023] O restante do catalisador compreende um suporte refratário contendo um ou mais dos óxidos de alumínio e silício ou compostos dos mesmos. O material de suporte refratário preferido para o catalisador é constituído por esferas de óxido de alumínio tendo um diâmetro de cerca de 2 a 4 milímetros. A área superficial do suporte é de cerca de 25 a cerca de 125 m^2/g .

[024] O catalisador pode ser preparado de acordo com vários métodos. O método preferido de preparação consiste em impregnar um material suporte refratário pré-moldado com uma solução dos precursores de sais metálicos ativos supramencionados. O suporte refratário preferível é o de esferas de alumina de diâmetro na faixa de cerca de 2 a cerca de 4 milímetros.

[025] A ordem preferida de impregnação é primeiro impregnar os sais de metais do grupo da platina e depois as soluções de sais de metais base, tais como nitratos, que decompõem em resposta ao tratamento térmico para formar os óxidos correspondentes. Após a impregnação, o material compósito é seco a cerca de 120°C numa taxa lenta de aquecimento, preferivelmente numa taxa de cerca de 0,5°C por minuto e depois mantendo a temperatura em 120°C por cerca de uma hora. Depois, eleva-se a temperatura até cerca de 250°C por cerca de uma hora. Calcina-se o material seco numa

temperatura de cerca de 350°C a cerca de 1160°C. A elevada temperatura de calcinação é necessária para preparar o catalisador para suportar elevadas temperaturas durante a reação termicamente neutra de reforma de hidrocarbonetos líquidos.

[026] A presente invenção demonstra que a introdução de quantidade muito pequena de metais do grupo da platina pode melhorar a atividade do catalisador de reforma termicamente neutra suportado por metal base provendo o efeito de espalhamento de hidrogênio. O efeito de espalhamento de hidrogênio, como é conhecido daqueles treinados na técnica, impede deposição de carbono sobre o catalisador, o que retarda a desativação do catalisador. A vantagem específica do catalisador desta invenção é que ele exhibe simultaneamente as seguintes qualidades: (1) é capaz de oxidação completa do estoque de abastecimento de hidrocarboneto consumindo todo o oxigênio fornecido, e gerando um elevado calor de reação de combustão; (2) é muito ativo para a reação de reforma de vapor d'água que é endotérmica por natureza consumindo o calor gerado pela reação de oxidação e provendo reforma termicamente neutra verdadeira; e (4) pode processar hidrocarbonetos líquidos variando de isoctano a diesel numa taxa muito elevada de conversão a gás de síntese.

[027] Além do catalisador de multicomponentes empregado no processo da presente invenção, uma velocidade espacial horária gasosa elevada (GHSV= tão elevada quanto 61032 h⁻¹) resulta numa conversão de mais de 97% de hidrocarbonetos combustíveis. Usa-se o processo da presente invenção para produzir gás rico em hidrogênio a partir de frações de petróleo de destilado intermediário com baixo teor de enxofre

(por exemplo, nafta pesada, querosene, diesel), bem como frações leves de petróleo, tais como nafta leve e GLP (gás liquefeito de petróleo). O processo emprega o catalisador de multicomponentes discutido anteriormente.

[028] A formulação de catalisador da presente invenção é capaz de executar duas funções, a saber, reforma e combustão catalítica, na produção de gás de síntese rico em hidrogênio a partir de frações de hidrocarbonetos mais pesados. A reforma termicamente neutra é executada sobre a mesma superfície de catalisador, sobre a qual as funções de combustão e reforma de vapor d'água são configuradas num bom balanço. O calor de combustão é depois usado instantaneamente para fornecer o calor requerido diretamente para a reforma de vapor d'água e/ou CO₂ com mínima perda de calor.

[029] Como discutido anteriormente, há três processos de reforma convencionais bem conhecidos, a saber, reforma autotérmica, reforma por oxidação parcial, e reforma de vapor d'água que são completamente diferentes do processo da presente invenção em termos de condições de processo, método de reação, sistema catalítico, e design de processo.

[030] Na reforma autotérmica, mesmo as versões mais avançadas, usam-se, em série, duas espécies de leitos catalíticos, isto é, catalisador de combustão e catalisador de reforma de vapor d'água. Entretanto, a resistência térmica do suporte de catalisador e dos ingredientes de catalisador limita a combustão catalítica para a temperatura máxima de leito catalítico de 1000-1100°C; uma situação não necessariamente diferente de uma combustão homogênea a priori.

[031] Em contrapartida, no processo da presente invenção,

que pode ser visto na Figura 1, a reforma termicamente neutra usando o catalisador de sete componentes é executada na mesma superfície catalítica, na qual a função combustão e a função de reforma de vapor d'água são configuradas, em balanço satisfatório. O calor de combustão é então diretamente usado instantaneamente como o calor de reforma com mínima perda de calor.

[032] A Figura 2 ilustra as vantagens de reforma termicamente neutra sobre outras tecnologias de reforma de técnica anterior, incluindo reforma de vapor de hidrocarboneto, oxidação parcial e reforma autotérmica.

[033] A Figura 3 mostra as vantagens a serem compreendidas pelo processo termicamente neutro de reforma da presente invenção, em ilustrações conceituais, mostrando o calor liberado e trocado quatro sistemas de reatores diferentes.

[034] O calor de reforma de vapor d'água (HSR) no reformador tradicional é fornecido de fora do reator, e, portanto, uma quantidade muito pequena de calor pode ser injetada no leito catalítico. É necessário um reator enorme e forno para prover o calor.

[035] Executa-se a reforma por oxidação parcial (POR) dos hidrocarbonetos usando catalisadores de combustão catalítica tais como fios de Pt/Rh em forma de gaze de fios finos com tempos de contato extremamente curtos (milésimos de segundo). Ocorre, também, a combustão de uma porção do hidrocarboneto, e portanto a seletividade para H_2 e CO é capaz de diminuir.

[036] Mesmo no mais avançado processo de reforma autotérmica (ATR), principalmente, a taxa de oxidação parcial catalítica é limitada até em torno de $1100^\circ C$ por elevação de

calor devido ao limite de temperatura de transformação dos suportes catalíticos. Como resultado, a velocidade espacial horária gasosa não pode aumentar para qualquer extensão significativa. Conseqüentemente, o volume de catalisador não pode ser reduzido significativamente.

[037] Entretanto, em reforma termicamente neutra (TNR) por combustão catalítica, a temperatura de leito de catalisador aumenta para uma temperatura imaginária (virtual) de mais que 3000°C, mas na realidade a temperatura de leito de catalisador é forçada a diminuir pela reação de reforma de vapor d'água extremamente endotérmica. Como resultado, a temperatura de leito de catalisador é mantida numa faixa de temperatura segura e prática. Por causa desta característica, o tamanho de reator pode ser reduzido em duas ordens de grandeza comparado aos reformadores de vapor tradicionais.

[038] O processo da presente invenção pode ser executado numa ampla faixa de condições operacionais, incluindo temperaturas entre cerca de 750°C a 1000°C, pressões de cerca de 0 a 50 psig, razões de vapor para carbono de cerca de 0 a cerca de 3,5, razões de oxigênio para carbono de cerca de 0,35 a cerca de 0,60, e velocidades espaciais horárias gasosas de cerca de 30.000 h⁻¹ a cerca de 70.000 h⁻¹ por hora. O estoque de abastecimento usado e o nível de conversão requerido determinam as condições empregadas. Geralmente, para a produção de gás rico em hidrogênio, executa-se a operação em alta temperatura e baixa pressão como velocidade espacial máxima para se obter uma produção maior de hidrogênio.

[039] Na execução do processo da presente invenção, o gás contendo oxigênio pode ser obtido do grupo consistindo de ar,

oxigênio ou vapor d'água, e também de misturas dos mesmos. Para a reforma termicamente neutra de hidrocarbonetos líquidos, pode ser usado ar e/ou dióxido de carbono, com o ar sendo o gás preferido. Os estoques de abastecimento de hidrocarbonetos podem ser de um único hidrocarboneto, tais como metano, etano, propano, butano, ou de misturas dos mesmos, incluindo gás natural e seu condensado e várias frações de petróleo, tais como nafta leve, nafta pesada, querosene, e diesel.

[040] Para o processo termicamente neutro de reforma da presente invenção, expressam-se as quantidades relativas de vapor d'água e hidrocarboneto reagentes como a razão de vapor d'água para carbono, que é o número de mols de vapor d'água por átomo de carbono no hidrocarboneto carregado no reator. Para vida de catalisador mais longa de catalisador e considerações de equilíbrio de reação, a razão preferida de vapor d'água para carbono é de cerca de 2:1.

[041] Algumas das vantagens a serem consideradas pelo processo termicamente neutro de reforma da presente invenção empregando o catalisador de multicomponentes da presente invenção são mostradas abaixo.

[042] O catalisador da presente invenção possui funcionalidades tanto de combustão catalítica como de reforma de vapor d'água e/ou CO₂ na mesma superfície catalítica. Ele é ligeiramente menos ativo que o catalisador de quatro componentes originais desenvolvido para a reforma de hidrocarbonetos combustíveis leves o qual é o objetivo de PCT/US2005/47220, depositado em 22 de dezembro de 2005, que aqui se incorpora por referência. O catalisador da presente invenção torna possível reformar frações de hidrocarbonetos

mais pesados sem desativação ou formação de coque que podem diferentemente resultar de elevadas temperaturas durante a etapa de combustão catalítica muito exotérmica. Por causa das distintas funções de espalhamento tanto de oxigênio como de hidrogênio, os precursores de formação de coque e de envenenamento por enxofre são oxidados e/ou hidrogenados instantaneamente e se impede a desativação catalítica.

[043] Fornecendo a razão apropriada de combustível, ar e vapor d'água numa faixa de temperatura menor, de cerca de 410°C a cerca de 420°C, menor que a da reforma de vapor convencional, a temperatura de leito catalítico aumenta dentro de um período de tempo muito curto, de cerca de 10 a cerca de 20 s, para um valor de cerca de 800°C a cerca de 900°C, no qual a reação de reforma de vapor prossegue suavemente.

[044] A liberação de calor causada pela combustão catalítica de combustível é neutralizada e compensada automaticamente pela absorção de calor causada por reforma de vapor e/ou CO₂ de hidrocarbonetos. Isto impede o aumento excessivo de temperatura de catalisador e, portanto, a sinterização dos metais catalíticos e a transformação do suporte catalítico para um estado não-poroso. Estas funções melhoram a estabilidade do catalisador.

[045] A transferência de calor entre a reação exotérmica e a reação endotérmica é executada diretamente no mesmo leito catalítico. Como resultado, o volume requerido de reator catalítico para reformar hidrocarboneto líquido nesta invenção é menor que 1/20 do tamanho de um reator de reforma de vapor convencional, e menor que 1/10 do tamanho de um reformador autotérmico. Além disso, pode-se eliminar a

necessidade de um forno grande para aquecer o reator, que é exigido em reforma de vapor de hidrocarboneto convencional.

[046] Durante operação em estado estacionário, não há nenhuma necessidade de fornecimento externo de calor, uma vez que o calor requerido para a reforma de vapor é fornecido no sítio pela reação de combustão catalítica. O processo de TNR empregando um catalisador de multicomponentes é muito rápido (mais que 35.000 h^{-1}) e não produz nenhuma formação de coque detectável quando se processa hidrocarbonetos líquidos com baixos conteúdos de enxofre e de aromáticos. O catalisador de multicomponentes é capaz de oxidação quase completa do estoque de abastecimento de hidrocarboneto consumindo o oxigênio fornecido e gerando um elevado calor de combustão.

[047] O catalisador de multicomponentes é muito ativo para a reação de reforma de vapor, ou seja, a reação endotérmica, e consumindo dessa maneira o calor gerado pela reação de oxidação e provendo reforma termicamente neutra verdadeira. O catalisador de multicomponentes tem uma vida ativa muito longa sem qualquer desativação detectável quando usado com estoques de abastecimento de petróleo destilado mais pesado e pode processar hidrocarbonetos líquidos variando de isoctano a diesel numa taxa de conversão muito elevada para produzir gás de síntese rico em hidrogênio.

[048] O catalisador de multicomponentes pode ser aplicado numa ampla faixa de combustíveis variando desde combustíveis gasosos, tais como gás natural (GN) e gás liquefeito de petróleo (GLP), a hidrocarbonetos líquidos baseados em petróleo, incluindo nafta, gasolina, querosene e diesel. O catalisador da presente invenção também pode ser aplicado na produção de combustíveis tais como metanol, etanol, biodiesel

e combustíveis sintéticos ("synfuels"). Ele pode ser empregado numa ampla faixa de aplicações, incluindo produção de gás de síntese (monóxido de carbono + hidrogênio), conversão de hidrocarboneto em líquido (HTL), usando o método de Fischer-Tropsch, produção de metanol, estoque de abastecimento de hidrogênio para hidrocessamento, produção de hidrogênio de alta pureza para várias aplicações, fabricação de especialidades químicas, e a reforma de hidrocarbonetos combustíveis líquidos para aplicações em células de combustíveis, com capacidades variando a 100 W a vários MW usando célula de combustível de membrana de troca de próton (PEMFC), célula de combustível de óxido sólido (SOFC) e célula de combustível de carbonato fundido (MCFC). Estes sistemas podem ser aplicados a commodities de pequeno porte, sistemas de co-geração para uso doméstico e veículos com célula de combustível.

[049] Este sistema também pode ser usado para produzir reformado rico em hidrogênio a partir de combustíveis líquidos de petróleo para enriquecimento com hidrogênio em motores de combustão interna para reduzir emissões de partida fria e estender a faixa útil para reciclagem de gás de escapamento.

[050] O catalisador pode ser utilizado na reforma termicamente neutra de estoques de abastecimento líquidos de petróleo para produção de hidrogênio de refinaria em larga escala (até 200.000 Nm³/h).

Exemplos

[051] Todos os experimentos foram executados num sistema reator de fluxo em leito fixo. O sistema reagente consistiu de seções de alimentação de gás e líquido, uma seção de pré-

aquecimento e uma seção de coleta de produto. Os gases foram alimentados através de controladores de fluxo de massa; as cargas líquidas foram bombeadas por bombas de HPLC de precisão. O tubo de reator tinha um diâmetro de 12,6 mm e foi confeccionado com liga Haynes 230. Um forno elétrico de três zonas, cujas temperaturas foram monitoradas e controladas por controladores de temperatura, aqueceu o sistema reator. Proveram-se pares termoeletrônicos para medir a temperatura interna do reator. Vaporizou-se água e hidrocarbonetos em pré-aquecedores e misturou-se com ar num misturador estático antes de entrar no reator. A seção de coleta de produto consistiu de uma válvula controladora de pressão, um separador de gás/líquido, um controlador de nível de líquido e um tanque de produto.

[052] Em cada um dos experimentos seguintes, o catalisador de sete componentes empregado consistiu de 8,0% em peso de Ni, 5,0% em peso de Ce_2O_3 , 2,5% em peso de La_2O_3 , 0,5% em peso de Pt, 2% em peso de ZrO_2 , 0,5% em peso de Rh, e 1,2% em peso de Re. Em cada experimento, o catalisador de técnica anterior empregado consistiu de 10% em peso de Ni, 6,0% em peso de Ce_2O_3 , 1% em peso de Pt e 0,2% em peso de Rh.

[053] Em cada um dos experimentos descritos abaixo, 6 mL do catalisador empregado foram carregados no tubo de reator Haynes acima descrito. Posicionou-se o leito catalítico no centro do tubo de reator, entre camadas de carbeto de silício inerte. A porção de topo de camada de carbeto de silício serviu também como uma zona de pré-aquecimento. A mistura alimentada foi aquecida até 350°C na zona de pré-aquecimento. O reator foi aquecido até a temperatura de partida de 410°C sob fluxo de nitrogênio de 20 L/h. A água foi bombeada para o

pré-aquecedor e vaporizada, e o vapor d'água foi enviado numa taxa de fluxo correspondendo a uma razão molar de alimentação de vapor d'água para hidrocarboneto (H_2O/C) de 2:1 para todos os experimentos. A alimentação de hidrocarboneto foi então iniciada após uma quantidade suficiente de água ter sido coletada no tanque de produto. Foram usadas várias razões de O_2/C . A temperatura no reator aumentou para cerca de 800–900°C em alguns segundos. O experimento transcorreu por duas horas, após um estado estacionário ter sido atingido. Uma amostra de gás foi coletada e analisada em dois cromatógrafos de gás, um equipado com TCD e o outro com FID. Calculou-se a porcentagem de conversão e a composição de gás produto a partir dos resultados de GC.

Tabela I. Experimento 1, Estoque de abastecimento: nafta pesada

| Condições operacionais | Catalisador de 7 componentes | Catalisador de técnica anterior |
|--|------------------------------|---------------------------------|
| GHSV, h^{-1} | 38569 | 39144 |
| Razão de Oxigênio/Carbono | 0,434 | 0,417 |
| T de reação de estado estacionário, °C | 765 | 910 |
| Resultados | | |
| Conversão de HC, % | 99,0 | 98,9 |
| Conversão de H_2O , % | 24,6 | 11,1 |
| $H_2/(CO + CO_2)$ | 1,64 | 1,39 |
| Composição de produto | | |
| H_2 , L/h | 74,9 | 59,0 |
| CO | 16,7 | 21,4 |
| CO_2 | 29,1 | 20,8 |
| CH_4 | 1,2 | 1,0 |
| % molar | | |
| H_2 | 61,5 | 57,7 |
| CO | 13,7 | 20,9 |
| CO_2 | 23,9 | 20,4 |
| CH_4 | 1,0 | 1,0 |

Tabela II. Experimento 2, Estoque de abastecimento: querosene

| Condições operacionais | Catalisador de 7 componentes | Catalisador de técnica anterior |
|---|------------------------------|---------------------------------|
| GHSV, h ⁻¹ | 41569 | 39902 |
| Razão de Oxigênio/Carbono | 0,479 | 0,446 |
| T de reação de estado estacionário, °C | 840 | 800 |
| Resultados | | |
| Conversão de HC, % | 97,2 | 84,9 |
| Conversão de H ₂ O, % | 22,6 | 3,6 |
| H ₂ /(CO + CO ₂) | 1,42 | 1,19 |
| Composição de produto | | |
| H ₂ , L/h | 69,52 | 48,83 |
| CO | 23,60 | 23,48 |
| CO ₂ | 25,42 | 17,51 |
| CH ₄ | 0,80 | 1,19 |
| % molar | | |
| H ₂ | 58,3 | 53,6 |
| CO | 19,8 | 25,8 |
| CO ₂ | 21,3 | 19,2 |
| CH ₄ | 0,67 | 1,31 |

Tabela III. Experimento 3, Estoque de abastecimento: diesel

| Condições operacionais | Catalisador de 7 componentes | Catalisador de técnica anterior |
|---|------------------------------|---------------------------------|
| GHSV, h ⁻¹ | 61032 | 57943 |
| Razão de Oxigênio/Carbono | 0,60 | 0,61 |
| T de reação de estado estacionário, °C | 970 | 835 |
| Resultados | | |
| Conversão de HC, % | 99,0 | 64,0 |
| Conversão de H ₂ O, % | 5,0 | 3,0 |
| H ₂ /(CO + CO ₂) | 1,20 | 0,80 |
| Composição de produto | | |
| H ₂ , L/h | 72,1 | 28,7 |
| CO | 27,1 | 22,8 |
| CO ₂ | 34,5 | 13,6 |
| CH ₄ | 1,3 | 1,80 |
| % molar | | |
| H ₂ | 53,4 | 42,9 |
| CO | 20,1 | 34,0 |
| CO ₂ | 25,6 | 20,4 |
| CH ₄ | 0,94 | 2,7 |

[054] O catalisador da presente invenção mostra melhoramento marcante em relação ao catalisador de técnica anterior em termos de:

(1) Conversão de hidrocarboneto; (2) Produção de hidrogênio; (3) Seletividade ($H_2/(CO + CO_2)$); e (4) maior capacidade de reformar estoque de abastecimento mais pesado não se detectando nenhuma desativação de catalisador. Por exemplo, a conversão de diesel usando o catalisador da presente invenção foi de 99% contra 64% usando o catalisador de 4 componentes de técnica anterior.

[055] Embora as incorporações ilustrativas da invenção tenham sido descritas com particularidade, compreender-se-á que numerosas outras modificações tornar-se-ão óbvias e poderão ser feitas rapidamente por aqueles treinados na técnica sem sair do espírito e abrangência da invenção. Conseqüentemente, não se pretende que a abrangência das reivindicações anexas a este relatório se limite aos exemplos e descrições aqui apresentados, mas na verdade que as reivindicações sejam construídas abrangendo todas as características de novidade patenteável que residem na presente invenção, incluindo todas as características forem tratadas como equivalentes das mesmas por aqueles treinados na técnica às quais esta invenção se refere.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de reforma termicamente neutro para a produção de um gás de síntese rico em hidrogênio a partir de um combustível de hidrocarboneto líquido, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) prover uma mistura de um combustível hidrocarboneto, um gás rico em O₂ e vapor d'água para uma zona interna de um reator, a dita zona interna incluindo um leito catalítico consistindo de uma combustão combinada e vapor d'água e/ou catalisador de reforma de CO₂ contendo Ni, La₂O₃, Ce₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh e Re; sendo que a porcentagem em peso de cada constituinte no catalisador é 0,5 a 15% de Ni; 0,5 a 10% de Ce₂O₃; 0,5 a 5% de La₂O₃; 0,1 a 2% de Pt; 0,5 a 3% de ZrO₂; 0,1 a 2% de Rh e 0,1 a 2% de Re,

(b) pré-aquecer o combustível, o gás rico em O₂ e vapor d'água a uma temperatura na faixa de 380°C a 450°C; e

(c) colocar a mistura pré-aquecida em contato com o leito catalítico em uma velocidade espacial horária de gás de 30.000 h⁻¹ a 70.000 h⁻¹ causando uma reação de combustão exotérmica elevando a temperatura de reação para 800°C a 900°C, e causando também uma reação de reforma de vapor d'água endotérmica por um período de tempo suficiente para reformar o combustível líquido para produzir um gás de síntese rico em hidrogênio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o combustível de hidrocarboneto líquido ser um combustível baseado em petróleo.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o combustível líquido baseado em petróleo ser selecionado do grupo consistindo de isoctano, nafta leve,

nafta pesada, querosene e diesel.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a velocidade espacial horária de gás estar entre 35.000 h^{-1} e 50.000 h^{-1} .

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a temperatura de pré-aquecimento ser de 410°C a 420°C .

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o calor gerado pela reação de combustão exotérmica ser neutralizado e compensado pela reação endotérmica no mesmo leito catalítico.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a reação ocorrer na ausência de calor fornecido externamente durante a operação em estado estacionário.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de converter mais que 97% de estoques de abastecimento de combustíveis de hidrocarbonetos líquidos em gás de síntese ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$).

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o gás de síntese produzido pelo processo ser ainda purificado para produzir hidrogênio de alta pureza usando uma tecnologia de purificação de hidrogênio selecionada do grupo consistindo de deslocamento de gás d'água e oxidação preferencial, metanação e tecnologias de membranas, e PSA.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o gás de síntese rico em hidrogênio ser usado como um suprimento para reformadores a bordo em veículos incorporando uma célula de combustível de alta temperatura ou de baixa temperatura.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o gás de síntese rico em hidrogênio ser usado como um suprimento para enriquecimento de hidrogênio em motores de combustão interna.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o gás de síntese rico em hidrogênio ser empregado em aplicações em dispositivos geradores de energia estacionária.

13. Catalisador para uso num processo de reforma termicamente neutro, caracterizado pelo fato de compreender: Ni, La₂O₃, Ce₂O₃, Pt, ZrO₂, Rh e Re, sendo que a porcentagem em peso de cada constituinte ser: de 0,5 a 15% de Ni, de 0,5 a 10% de Ce₂O₃, de 0,5 a 5% de La₂O₃, de 0,1 a 2% de Pt, de 0,5 a 3% de ZrO₂, de 0,1 a 2% de Rh e de 0,1 a 2% de Re.

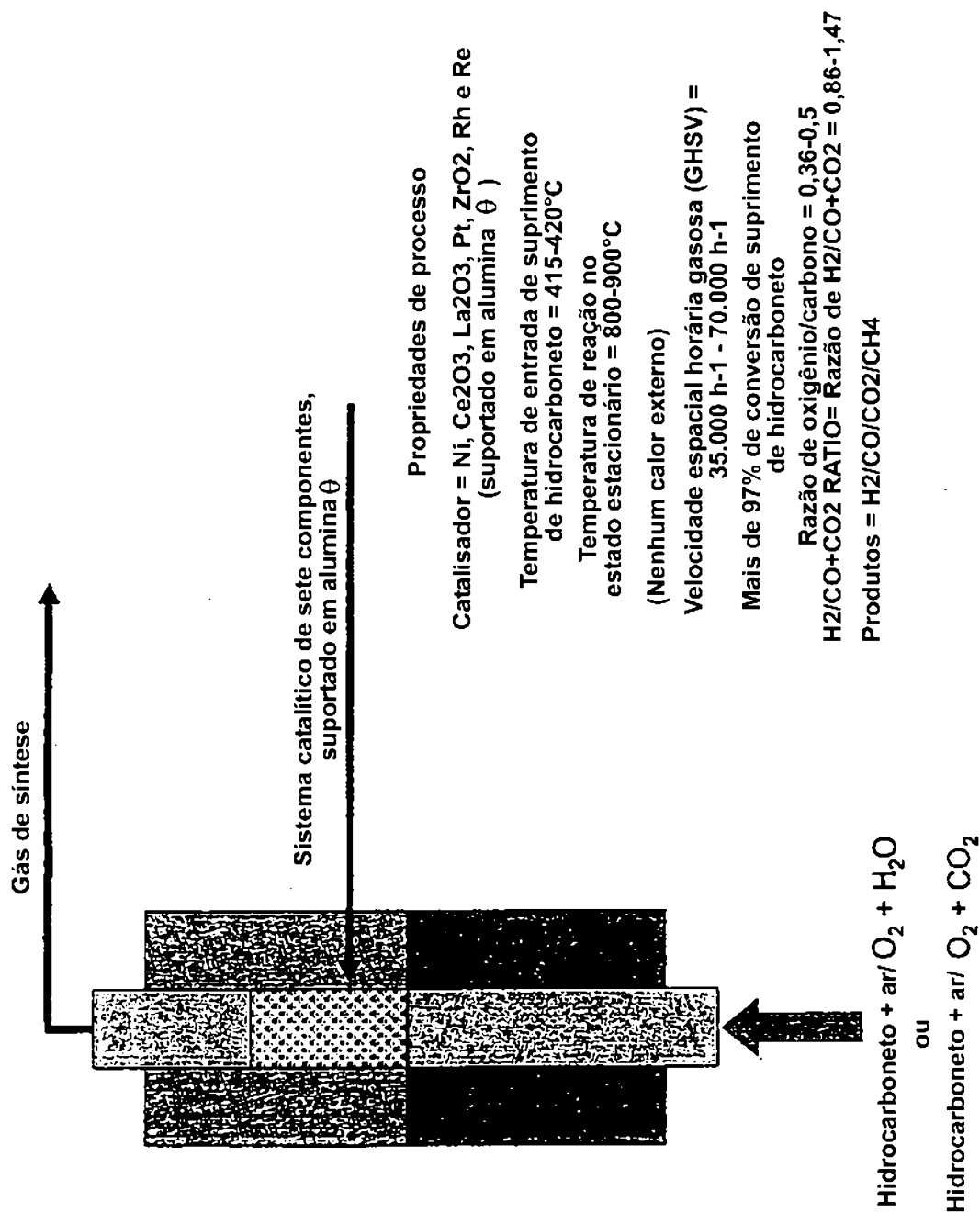


FIG.1

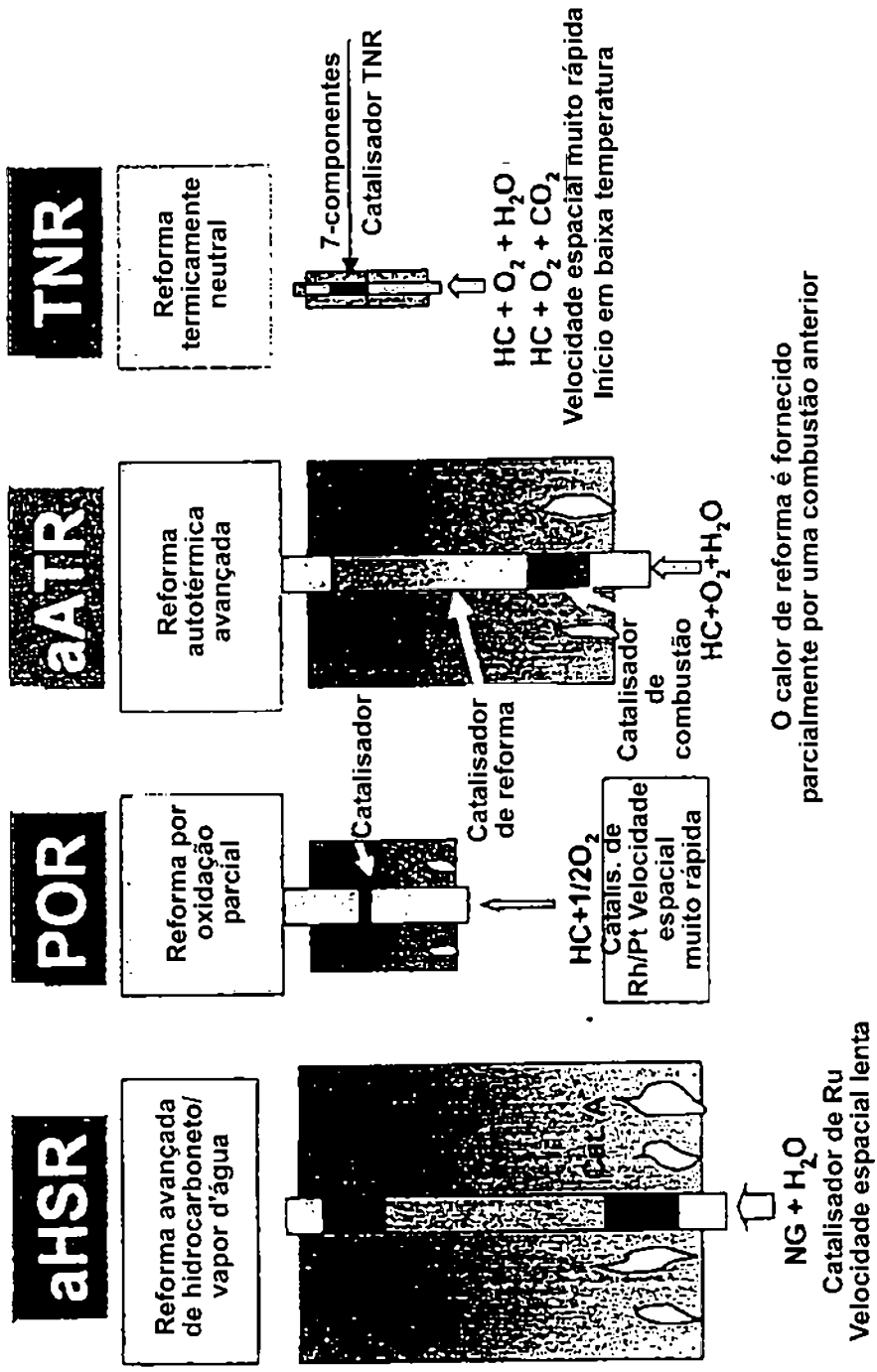


FIG.2

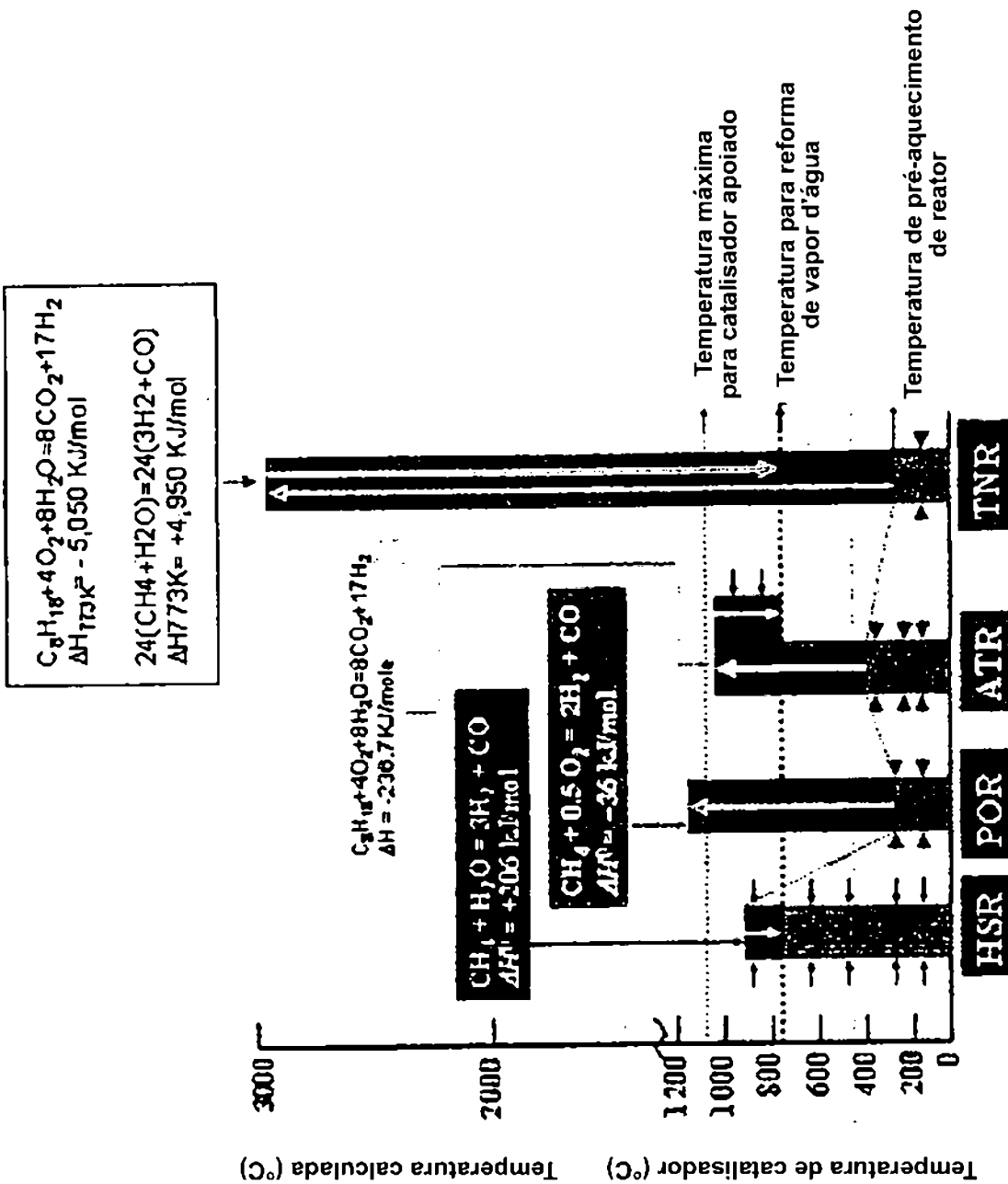


FIG.3