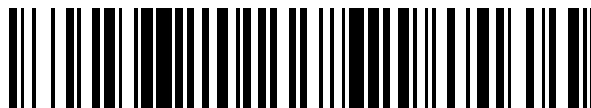


(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 531 116**

(21) Número de solicitud: 201431926

(51) Int. Cl.:

B01J 8/02 (2006.01)**C01B 3/34** (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

23.12.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

10.03.2015

(71) Solicitantes:

ABENGOA HIDRÓGENO, S.A. (100.0%)
C/ Energía Solar, 1 - Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES

(72) Inventor/es:

MARTÍN BETANCOURT, Marianela;
PALOMINO MARÍN, Rocío;
FERNÁNDEZ GARCÍA, Juan y
IBÁÑEZ LIRIO, Noelia

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel(54) Título: **Procedimiento de calentamiento de un reactor de (pre)reformado**

(57) Resumen:

Procedimiento de calentamiento de un reactor de (pre)reformado.

La presente invención se refiere a un procedimiento de calentamiento de un reactor de (pre)reformado o reformado que comprende las siguientes etapas:

a) introducir al reactor un flujo F_1 de gas inerte con una temperatura T_1 hasta que dicho reactor alcance una temperatura T_{R1} superior a la temperatura de condensación del agua; y b) introducir al reactor un flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua con una temperatura T_2 hasta que el reactor alcance la temperatura T_{RF} ; donde la temperatura inicial de T_1 es la temperatura ambiente; la temperatura inicial de T_2 es T_{R1} ; las temperaturas T_1 y T_2 van aumentando con una rampa de calentamiento de 1 K/h a 100 K/h hasta alcanzar las temperaturas T_{R1} y T_{RF} respectivamente; y T_{RF} es la temperatura final a la que se desea calentar el reactor.

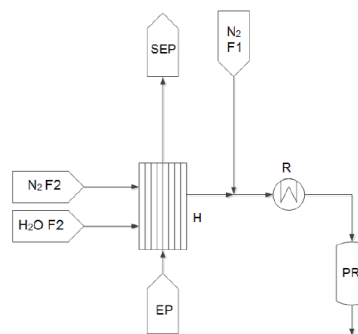


FIG. 1

Procedimiento de calentamiento de un reactor de (pre)reformado

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de calentamiento de un reactor de prereformado o un reactor de reformado. Por tanto la presente invención se encuadra en el campo técnico de los procedimientos para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

Para operar reactores de prereformado y de reformado se necesitan grandes cantidades de energía destinadas a la puesta en marcha de los mismos, dada la alta temperatura a la que operan.

15 Normalmente, tanto los reactores de prereformado como los de reformado se suelen calentar por radiación y por conducción mediante el uso de hornos y quemadores. Durante esta fase de calentamiento, se hace circular un gas inerte por el reactor para purgar el sistema mientras la temperatura del reactor va aumentando.

20 Por ejemplo en la patente US3810975A se describe un procedimiento de puesta en marcha de un reactor de reformado con vapor donde se hace circular un gas inerte mientras se calienta el reactor con hornos y una vez superada la temperatura de condensación del agua, se introduce vapor. Sin embargo, con este método de calentamiento se pueden producir heterogeneidades en el calentamiento del catalizador, además conlleva un gran consumo energético.

25 Por tanto se siguen necesitando nuevos procedimientos de puesta en marcha de reactores de prereformado y reformado que supongan ahorro energético y aprovechamiento de los recursos disponibles comparados con los procedimientos descritos en el estado de la técnica.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

35 La presente invención se refiere a un procedimiento de calentamiento de un reactor de prereformado o un reactor de reformado.

La presente invención presenta las siguientes ventajas:

- al cambiar del flujo de gas inerte (F_1) al de gas inerte y vapor de agua (F_2) se ahorra en gas inerte que suele tener un coste superior;
- además se aumenta la capacidad calorífica del flujo gaseoso que se utiliza para calentar el reactor;
- el procedimiento de la invención permite reutilizar el calor del exhausto de otros elementos cercanos en la planta de producción para calentar el reactor, por ejemplo, en reactores de prereformado previos a pilas de combustible, se puede utilizar el exhausto de la pila para calentar el reactor de prereformado.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de calentamiento de un reactor de prereformado o reformado que comprende las siguientes etapas:

a) introducir al reactor un flujo F_1 de gas inerte con una temperatura T_1 hasta que dicho reactor alcance una temperatura T_{R1} superior a la temperatura de condensación del agua; y

b) introducir al reactor un flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua con una temperatura T_2 hasta que el reactor alcance la temperatura T_{RF} ;
donde

la temperatura inicial de T_1 es la temperatura ambiente;

la temperatura inicial de T_2 es T_{R1} ;

las temperaturas T_1 y T_2 van aumentando con una rampa de calentamiento de 1 K/h a 100 K/h, preferiblemente la rampa de calentamiento es de 10 K/h a 50 K/h, hasta alcanzar las temperaturas T_{R1} y T_{RF} respectivamente; y

T_{RF} es la temperatura final a la que se desea calentar el reactor.

Por reactor de prereformado en el contexto de la invención se entiende un reactor que es alimentado con hidrocarburos y/o alcoholes y la reacción que se lleva a cabo es la reacción parcial de obtención de gas de síntesis.

Por reactor de reformado en el contexto de la invención se entiende un reactor que es alimentado con hidrocarburos y/o alcoholes y la reacción que se lleva a cabo es la reacción total de obtención de gas de síntesis.

Por gas inerte se entiende un gas que se considera no reactivo bajo las condiciones en las que se utiliza. En el contexto de la invención por gas inerte se entiende un gas

seleccionado de nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón, xenón, radón y cualquiera de sus mezclas.

La temperatura T_1 es la temperatura de entrada del flujo de gas inerte F_1 .

5 La temperatura T_2 es la temperatura de entrada del flujo de gas inerte y vapor de agua F_2 .

Es necesario utilizar rampas de calentamiento en la temperatura de los flujos F_1 y F_2 ya que normalmente los catalizadores de reformado no toleran grandes diferencias de temperatura. Con las rampas de calentamiento descritas en el primer aspecto, en todo momento la diferencia entre la temperatura del reactor y las temperaturas de los flujos F_1 y F_2 es menor de 150 K.

15 Por temperatura ambiente en el contexto de la invención se entiende una temperatura entre 20°C y 25°C.

Tal y como se define en el primer aspecto de la presente invención, la T_{R1} es una temperatura superior a la temperatura de condensación del agua, a la presión del reactor. La temperatura de condensación también se conoce como temperatura de ebullición y es 100°C (373K) a una atmósfera de presión. Por tanto, T_{R1} es superior a 373K. Forma parte del conocimiento general calcular la temperatura de condensación del agua a una presión dada. En el contexto de la invención, el reactor de (pre)reformado trabaja a presiones entre 0,5 y 3 bar, preferiblemente entre 1 y 1,5 bar.

25 El hecho de cambiar del flujo de gas inerte (F_1) al de gas inerte y vapor de agua (F_2) conlleva varias ventajas: en primer lugar, al introducir vapor se ahorra en gas inerte que suele tener un coste superior. Por otro lado, se aumenta la capacidad calorífica del flujo gaseoso que se utiliza para calentar el reactor. Para introducir el vapor de agua en el sistema se puede utilizar un humidificador.

30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el gas inerte se selecciona de nitrógeno, argón y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el gas inerte comprende nitrógeno, más preferiblemente es nitrógeno.

35 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la temperatura T_{R1} está entre 375 K y 600 K, más preferiblemente entre 393 K y 560 K, por lo que la

temperatura T_{R1} es al menos entre 2 K y 20 K mayor que la temperatura de condensación de agua a 1 atmósfera de presión.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo F_1 de gas inerte se calienta con una resistencia de calentamiento.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la temperatura T_{RF} es superior a 623 K, preferiblemente la temperatura T_{RF} está entre 673 K y 973K, más preferiblemente la temperatura T_{RF} está entre 700K y 750K.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo F_2 comprende entre un 10% y un 90% de vapor y gas inerte hasta completar el 100%.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el reactor es un reactor de prereformado, preferiblemente un reactor de prereformado que alimenta hidrógeno a una pila de combustible, preferiblemente una pila de combustible de carbonatos fundidos. Preferiblemente el reactor de prereformado se alimenta con gas natural, preferiblemente gas natural desulfurado.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua se calienta con el exhausto de la pila de combustible (aire caliente que se ha utilizado para el calentamiento de la pila de combustible). El intercambio de calor entre el exhausto y el flujo de vapor y nitrógeno puede llevarse a cabo en un humidificador.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua se calienta con el exhausto de la pila de combustible y también con una resistencia de calentamiento. El intercambio de calor entre el exhausto y el flujo de vapor y nitrógeno puede llevarse a cabo en un humidificador.

30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
35 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Esquema de configuración de los equipos. R: resistencia de calentamiento; H: humidificador; PR: reactor de prereformado; EP: Gases de exhausto de la pila de combustible; SEP: Salida de los gases de exhausto de la pila de combustible; N₂ F1: Entrada de nitrógeno en el flujo F₁ (etapa a); N₂ F2: Entrada de nitrógeno del flujo F₂ (etapa b); H₂O F2: Entrada de vapor de agua del flujo F₂ (etapa b).

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

Ejemplo 1. Ejemplo de calentamiento de reactor de pre-reformado integrado en una planta de cogeneración con pila de combustible de carbonatos fundidos

Características del reactor de pre-reformado de gas natural:

Masa del reactor: 200 kg.

Masa del catalizador: 280 kg.

Material de reactor: Acero 316L.

Además el reactor comprende el catalizador de pre-reformado soportado en óxido de magnesio (compuesto mayoritario).

Se han realizado cálculos de la transferencia de calor a la vez que se efectuaba el experimento.

En los cálculos realizados se aproxima el reactor como un elemento de 480 kg de peso y una capacidad calorífica calculada de 0,736 kJ/(kg K). La capacidad calorífica se ha calculado teniendo en cuenta la masa del reactor y del catalizador.

Fases de calentamiento:

Etapa a: En primer lugar se empezó a calentar el reactor de pre-reformado con nitrógeno, con un caudal volumétrico de 30 Nm³/h (caudal másico 0,010 kg/s). A la vez que se empezó con este calentamiento con el reactor de reformado, se empezó a

calentar la pila de combustible de carbonatos fundidos a la cual el reactor de pre-reformado alimentará.

5 Por especificaciones técnicas del catalizador, la máxima diferencia de temperatura permitida entre catalizador y caudal de nitrógeno es de 150 K.

El reactor a tiempo 0 está a 298 K y el calentamiento en esta primera etapa se considera finalizado a unos 556 K (superior a 373 K, para evitar la condensación del agua en el catalizador).

10

Se determinó una rampa de calentamiento del flujo de nitrógeno en esta primera fase de 15 K/h, por lo que esta fase duró unas 17,2h. La rampa de temperatura viene determinada por el caudal de nitrógeno y la máxima diferencia de temperatura que puede permitirse entre el fluido y el reactor. Las tablas 1 y 2 resumen el calentamiento efectuado en esta primera etapa:

15

Tabla 1. Energía cedida por la corriente de nitrógeno		
Caudal	0,010 kg/s	
Cp	1,039 kJ/(kg K)	
Temperatura (T_1) entrada al final de la etapa a	556	K
Temperatura salida al final de la etapa a	416	K
Potencia térmica	1,515 kW	

Tabla 2. Velocidad de calentamiento del reactor de pre-reformado		
Masa	480	kg
Cp	0,736	kJ/(kg K)
Potencia térmica	1,515	kW
Velocidad de calentamiento	0,0043	K/s
	15,4	K/h

Una vez la temperatura del reactor de pre-reformado es superior a aproximadamente 393 K y la corriente de exhausto de la pila de combustible es suficiente como para poder generar el vapor que se utiliza en la etapa b, se procede a la etapa b, calentamiento con nitrógeno y vapor.

20

La temperatura mínima del exhausto de la pila de combustible con un caudal de 500 Nm³/h para poder generar la corriente de vapor + nitrógeno necesario sin inundar el humidificador es de 485 K.

- 5 En este ejemplo, cuando estas dos condiciones se cumplieron, la temperatura del reactor de pre-reformado era de 556 K.

Etapa b: Esta segunda etapa de calentamiento se hace con un flujo de nitrógeno y vapor (F₂).

10

El caudal de nitrógeno era de 5 Nm³/h y el de vapor de 25 Nm³/h. Tal y como se ha comentado anteriormente, la máxima diferencia de temperatura permitida entre catalizador y flujo de nitrógeno y vapor es de 150 K.

15

La temperatura del reactor de pre-reformado al principio de la etapa b era de 556 K, la de finalización fue de 723 K, con una rampa de calentamiento de la etapa b de 17 K/h, por lo que esta segunda etapa duró unas 9,8 horas. La temperatura de la pila de combustible cuando se finaliza esta fase del calentamiento era de 643 K.

20

La rampa de calentamiento para la etapa b es de 17 K/h, dado la mezcla vapor-nitrógeno y la máxima diferencia de temperatura entre el fluido y el reactor. Las tablas 3 y 4 resumen el calentamiento efectuado en esta segunda etapa:

Tabla 3. Energía cedida por la corriente de nitrógeno + vapor	
Caudal	0,007 kg/s
C _p	1,669 kJ/(kg K)
Temperatura (T ₂) entrada al inicio de la etapa b	556 K
Temperatura salida al inicio de la etapa b	416 K
Potencia térmica	1,710 kW

Tabla 4. Velocidad de calentamiento del reactor de pre-reformado		
Masa	480	Kg
Cp	0,736	kJ/(kg K)
Potencia térmica	1,710	kW
Velocidad de calentamiento	0,0048	K/s
	17,4	K/h

Por tanto, en este ejemplo se empiezan a calentar la pila de combustible y el reactor de prereformado a la vez.

5

El reactor se empieza a calentar con nitrógeno, y en el momento en el que la temperatura del exhausto de la pila de combustible es mayor a 485 K (a las 21,5 h) la temperatura del reactor ya es superior a 556 K, y por tanto, superior a la temperatura de condensación del agua. Por tanto, aprovechando el exhausto de la pila de combustible, se procede a la etapa de calentamiento (b), donde al reactor de prereformado se le alimenta con nitrógeno y vapor de agua, hasta que se alcanza la temperatura de operación del reactor, en este caso 723 K, que dura otras 9,8 h. Por tanto, el procedimiento de puesta en marcha dura unas 31,4 h.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de calentamiento de un reactor de prereformado o reformado que comprende las siguientes etapas:

5 a) introducir al reactor un flujo F_1 de gas inerte con una temperatura T_1 hasta que dicho reactor alcance una temperatura T_{R1} superior a la temperatura de condensación del agua; y

b) introducir al reactor un flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua con una temperatura T_2 hasta que el reactor alcance la temperatura T_{RF} ;

10

donde

la temperatura inicial de T_1 es la temperatura ambiente;

la temperatura inicial de T_2 es T_{R1} ;

las temperaturas T_1 y T_2 van aumentando con una rampa de calentamiento de 1 K/h a

15

100 K/h hasta alcanzar las temperaturas T_{R1} y T_{RF} respectivamente; y

T_{RF} es la temperatura final a la que se desea calentar el reactor.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el gas inerte se selecciona de nitrógeno, argón y cualquiera de sus mezclas.

20

3. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el gas inerte es nitrógeno.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la rampa de calentamiento es de 10 K/h a 50 K/h.

25

5. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la temperatura T_{R1} está entre 375 K y 600 K.

6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la temperatura T_{R1} está entre

30

393 K y 560 K.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el flujo F_1 de gas inerte se calienta con una resistencia de calentamiento.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el flujo F_2 comprende entre un 10% y un 90% en volumen de vapor y gas inerte hasta completar el 100%.

5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la temperatura T_{RF} es superior a 623 K.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la temperatura T_{RF} está entre 673 K y 973 K.

10

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el reactor es un reactor de prereformado.

15

12. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el reactor de prereformado se alimenta con gas natural, preferiblemente gas natural desulfurado.

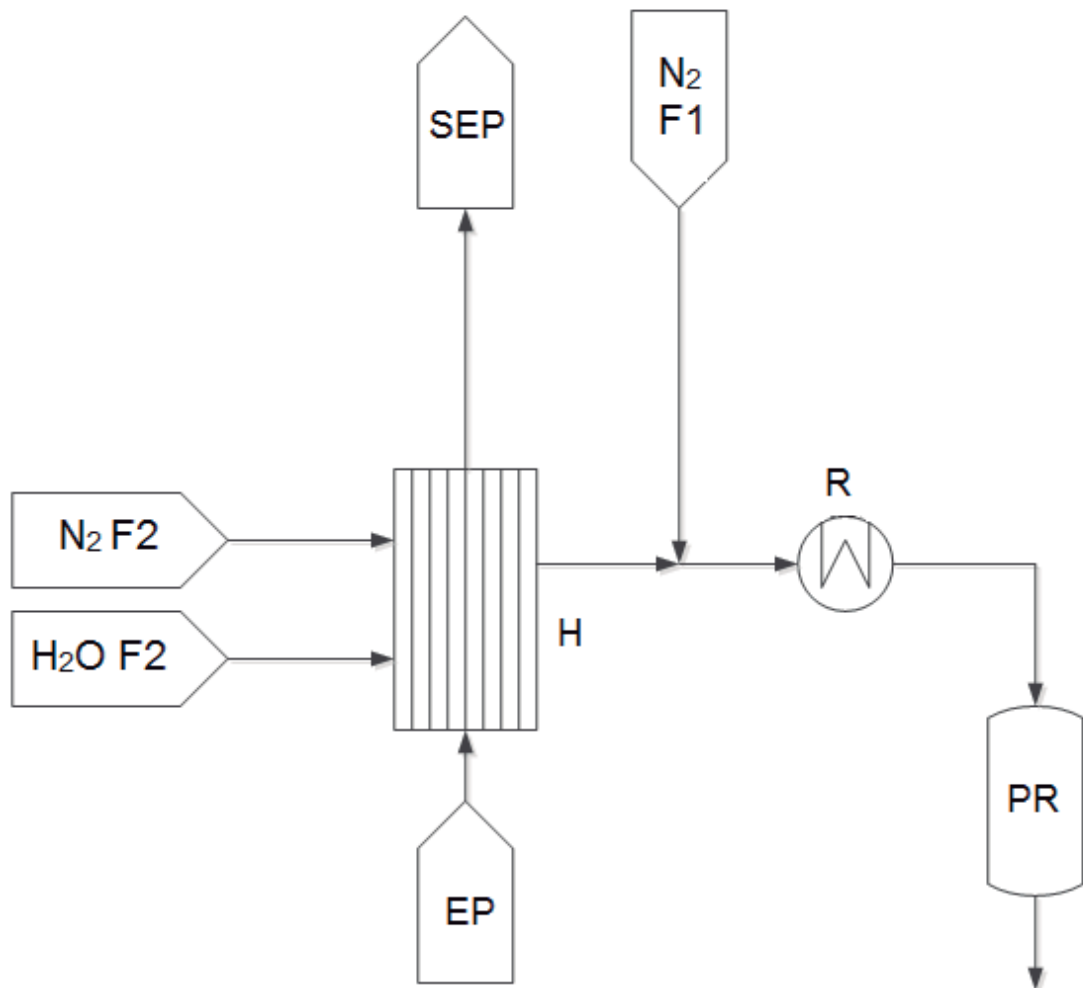
13. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el reactor de prereformado alimenta hidrógeno a una pila de combustible.

20

14. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua se calienta con el exhausto de la pila de combustible.

15. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el flujo F_2 de gas inerte y vapor de agua se calienta además con una resistencia de calentamiento.

25





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201431926

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J8/02** (2006.01)
C01B3/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 1213161 A (ICI LTD) 18.11.1970, página 2.	1-15
A	WO 2005070818 A1 (SYNTROLEUM CORP et al.) 04.08.2005, página 3, líneas 12-14.	1-15
A	US 2009241419 A1 (BOYER CHRISTOPHE et al.) 01.10.2009, párrafo [0056].	1-15
A	US 3810975 A (BROOKE C) 14.05.1974, columna 4, líneas 4-10,22-25.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.02.2015

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.02.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GB 1213161 A (ICI LTD)	18.11.1970
D02	WO 2005070818 A1 (SYNTROLEUM CORP et al.)	04.08.2005
D03	US 2009241419 A1 (BOYER CHRISTOPHE et al.)	01.10.2009
D04	US 3810975 A (BROOKE C)	14.05.1974

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de calentamiento de un reactor de reformado en dos etapas. En la primera etapa el calentamiento se lleva a cabo con un gas inerte hasta que la temperatura del reactor es superior a la temperatura de condensación del agua. En la segunda etapa se utiliza para calentar una corriente de vapor de agua y gas inerte. Durante ambas fases la rampa de calentamiento es de 1 a 100 K/h.

El documento D01 divulga un procedimiento de puesta en marcha de un reactor de reformado donde éste es calentado con una corriente de nitrógeno hasta una temperatura entre 650 y 800°C, con una velocidad de calentamiento de 50°C/h. Posteriormente, el calentamiento hasta la temperatura de operación se hace a 25°C/h. (Ver pág. 2). Este procedimiento no recoge la utilización de dos corrientes diferentes para el calentamiento tal y como se indica en la solicitud.

El documento D02 divulga un proceso de puesta en marcha de un reformador que inicialmente se calienta con un gas inerte hasta una temperatura por encima de la de condensación del agua a la presión de operación (383-422K), a partir de la cual el calentamiento prosigue con una corriente de vapor de agua. (Ver pág. 3, líneas 12-14). En este documento no se menciona la rampa de calentamiento utilizada durante el proceso tal y como recoge la solicitud.

El documento D03 divulga un procedimiento de puesta en marcha de una unidad de reformado donde el reactor se calienta utilizando una corriente de nitrógeno caliente. Este flujo se mantiene hasta que la temperatura de salida del reactor está entre 300° y 500°C. (Ver párrafo [0056]). Este documento no contempla la utilización de una corriente inicial de nitrógeno para calentar hasta cierta temperatura y el cambio a una corriente de nitrógeno y vapor para terminar el calentamiento, tal y como recoge la solicitud.

El documento D04 divulga un procedimiento de puesta en marcha de una unidad de reformado donde utiliza una corriente de nitrógeno para calentar el reactor. Una vez alcanzada la temperatura deseada cambia la corriente de nitrógeno por vapor de agua. (Ver columna 4, líneas 4-10; 22-25). Este documento no recoge la utilización de una corriente de nitrógeno y vapor para la última fase de calentamiento tal y como se indica en la solicitud.

Ninguno de los documentos D01-D04 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de calentamiento de un reactor de reformado con las etapas recogidas en la reivindicación 1 de la solicitud, consiguiéndose un ahorro energético y en materias primas.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-15 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.