



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 240**

(51) Int. Cl.:

C01B 3/16 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04723213 .7**

(86) Fecha de presentación : **25.03.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1613551**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

(54) Título: **Un procedimiento para la preparación de una corriente rica en hidrógeno.**

(30) Prioridad: **01.04.2003 DK 2003 00499**
07.04.2003 DK 2003 00532

(73) Titular/es: **HALDOR TOPSOE A/S**
Nymollevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(72) Inventor/es: **Nielsen, Poul, Erik, Hojlund;**
Hansen, John, Bogild y
Schioldt, Niels, Christian

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 273 240 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

Un procedimiento para la preparación de una corriente rica en hidrógeno.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una corriente rica en hidrógeno por reformado de éter dimetílico, y proporciona un procedimiento que se acomoda a la capacidad de reforzamiento de la instalaciones de hidrógeno basadas en combustible.

10 Las instalaciones de hidrógeno pueden utilizar combustibles tales como gas natural, hidrocarburos líquidos o combustibles sólidos como carbón o biomasa. En estas instalaciones, la producción de hidrógeno tiene lugar en cuatro procesos consecutivos - purificación de la alimentación seguido de reformado de vapor (o gasificación), desplazamiento de gas de agua (WGS) y purificación. Estos procedimientos están descritos con más detalle en el "Kirk-Othmer and Ullman".

15 La descomposición de DME (éter dimetílico) a hidrógeno tiene lugar en una reacción de dos etapas. En una primera reacción, el éter es hidratado a metanol según la reacción:



20

La reacción de hidratación puede tener lugar en fase gaseosa o fase líquida. El metanol producido durante la hidratación de DME se descompone en una segunda etapa a óxidos de carbono e hidrógeno:

25



30



35 Esta reacción puede tener lugar tanto en fase gaseosa como en fase líquida. La reacción (1) transcurre en presencia de ácidos débiles a muy baja velocidad de reacción y la reacción es termodinámicamente desfavorable al metanol. La descomposición de metanol por las anteriores reacciones (2) y (3) se conoce como catalizada por un catalizador sólido normalmente basado en óxidos de cobre, zinc y aluminio. Termodinámicamente, está favorecida por la alta temperatura, baja presión y alto contenido en vapor.

40

Se ha observado, además, que la reacción global de DME (éter dimetílico) a gas rico en hidrógeno:



45

tiene lugar a velocidades de reacción razonables y a un alto rendimiento del producto y selectividad para la formación de hidrógeno y óxidos de carbono, cuando se superan las limitaciones del equilibrio de la reacción de hidratación de DME (1) por separación del metanol producido a medida que se forma por reacción de metanol a hidrógeno y óxidos de carbono según las anteriores reacciones (2) y (3).

La reacción de WGS (gas de agua) está representada por la siguiente ecuación:

55



60 Es una reacción ligeramente exotérmica utilizada para producir más hidrógeno. Los catalizadores de WGS conocidos en aplicaciones de desplazamiento industrial de alta temperatura (HTS) son catalizadores de alta temperatura sobre soporte de cromo y basados en hierro, y a veces promovidos con cobre. El intervalo de operación para el HTS es, típicamente, 340-360° de temperatura de entrada y con temperaturas de salida de aproximadamente 100°C más altas. El intervalo de operación de la temperatura de entrada para catalizadores de desplazamiento de baja temperatura (LTS) es de 200°C (o 20°C por encima del punto de rocío del gas). La temperatura de entrada deberá mantenerse tan baja como sea posible. En el manual "Catalyst Handbook", 2 Edit. Manson Publishing Ltd. Inglaterra 1996, se dan más detalles sobre catalizadores para reacciones de desplazamiento y temperaturas de operación.

Además de estos catalizadores, Haldor Topsøe A/S ha comercializado un catalizador de desplazamiento de temperatura media que está basado en cobre y es capaz de operación a temperaturas hasta 310°C. Existen otras ofertas de venta de catalizadores tolerantes a azufre para las instalaciones basadas en gasificación. Sin embargo, estas instalaciones no se utilizan ampliamente para producción de hidrógeno.

5 El DME (éter dimetílico) se produce a una escala de más de 100.000 t/año. Básicamente el DME se produce hoy día por hidratación de metanol derivado de gas natural y se utiliza principalmente como impulsor de aerosoles.

10 Sin embargo, se ha encontrado que el DME es un excelente combustible diesel así como combustible de turbinas de gas. Se puede utilizar como sustituto de LPG (gas de petróleo licuado) de manera que se puede concebir que sea producido en instalaciones muy grandes en lugares donde el gas natural es barato; véase por ejemplo I. Dybkjaer, J. B. Hansen "Producción a gran escala de combustibles sintéticos alternativos a partir de gas natural", *Estudios en ciencias de las superficies y catalizadores*, Vol. 107, página 99, 1997 y D. Romani, C. Scozzesi, H. Holm- Larsen, L. Piovesan: "Producción a gran escala de DME combustible a partir de gas natural", Segundo Congreso Internacional de Petróleo, 15 Gas y Petroquímica, Teheran, Mayo 2000, para detalles sobre aplicaciones de DME, tecnología de producción y economía.

20 En el futuro, se espera que el DME (éter dimetílico) pueda estar disponible en grandes cantidades y a un precio, que, en relación con la energía, pueda ser significativamente más bajo que el precio del petróleo.

25 En años recientes, se han hecho numerosos estudios de reformado del metanol con vapor para producción de hidrógeno y, en particular, hidrógeno para pilas combustibles. La desventaja del proceso de reformado con vapor es que el calor de reacción tenga que ser suministrado a través de una pared y el equipo en este caso resulta voluminoso.

30 La Patente europea No. 754649, incorporada aquí como referencia, describe un procedimiento de preparación de gas rico en hidrógeno, donde se hace reaccionar éter dimetílico con vapor en presencia de un catalizador de hidrólisis de éter de ácido sólido y un catalizador de descomposición de metanol.

35 La Patente estadounidense US-A-5626794 describe un procedimiento para hidrodesplazamiento de éter dimetílico, es decir, la reacción de éter dimetílico con agua. Para catalizar esta reacción, se emplea un catalizador de cobre o níquel. La zona de reacción puede contener, adicionalmente, un catalizador de desplazamiento de gas de agua, que contiene un metal de transición de la primera fila. Es posible también que haya una sección de desplazamiento de gas de agua separada (corriente abajo).

35 Los catalizadores de reformado del metanol con vapor a baja temperatura son los basados en cobre o los basados opcionalmente en metales nobles. Algunas compañías, por ejemplo, Haldor Topsøe A/S ofrecen productos comerciales.

40 Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de desplazamiento para la producción de una corriente rica en hidrógeno a partir de éter dimetílico por utilización de catalizadores capaces de operar a un amplio intervalo de temperaturas.

45 Según la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una corriente rica en hidrógeno que comprende el contacto de gas de proceso que contiene monóxido de carbono y agua, incluyendo el gas del proceso, además, éter dimetílico o una mezcla de éter dimetílico/metanol, en al menos una etapa de desplazamiento en presencia de un catalizador de hidratación de éter seleccionado del grupo de ácidos sólidos y un catalizador de descomposición de metanol seleccionado del grupo que comprende cobre, zinc y aluminio y/o cromo.

50 El procedimiento se puede llevar a cabo por adición de éter dimetílico o una mezcla de éter dimetílico/metanol a la corriente de alimentación a un reactor de desplazamiento de gas de agua que contiene un catalizador de ácido sólido y un catalizador basado en cobre que comprende zinc, aluminio y/o cromo y que da por resultado la hidratación catalítica de éter dimetílico y descomposición catalítica de metanol junto con la reacción de desplazamiento de gas de agua. En el caso de isoterma, el calor desprendido por la reacción exotérmica de desplazamiento de gas de agua equilibra el calor empleado para el reformado endotérmico con vapor del éter dimetílico. El calor sensible en las corrientes de alimentación puede utilizarse además en el en el proceso por el que puede ser reformado con vapor una cantidad significativamente mayor de éter dimetílico.

60 El gas que contiene monóxido de carbono puede ser, por ejemplo, un gas de síntesis.

60 El éter dimetílico, metanol y agua se pueden utilizar en el proceso en forma de vapor. Sin embargo, el agua y el metanol se pueden utilizar también en forma líquida.

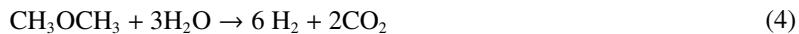
65 Los catalizadores utilizados en el procedimiento de la invención son capaces de operar tanto a temperaturas más bajas (por ejemplo 200°C) como a temperaturas por encima de 350°C.

Por utilización de este catalizador en el procedimiento de producción de hidrógeno desde la unidad se puede intensificar hasta 100%. Alternativamente el procedimiento puede utilizarse para reducir la carga sobre la sección de

reformado. Se proporciona también un incremento de la capacidad de instalaciones de amoniaco por aplicación del procedimiento de la invención en tal instalación.

La reacción endotérmica global de éter dimetílico a gas rico en H₂:

5



10

obtiene el necesario calor de reacción del calor sensible del gas así como del calor de reacción de la reacción de WGS (gas de agua). Los catalizadores utilizados en este procedimiento de la invención toleran la temperatura de entrada máxima y son activos aún a una temperatura mucho más baja principalmente determinada por el deseo de mantener la concentración del éter dimetílico de salida tan bajo como es posible (típicamente a un intervalo de temperatura de 15 240-320°C).

La invención es aplicable a una instalación de hidrógeno a cualquier escala. Además, la invención demuestra ser particularmente útil para los propósitos de salvar los picos en instalaciones de energía de ciclo combinado basadas en gasificación o en procesadores de combustible, por ejemplo, por inyección de DME (éter dimetílico) y, opcionalmente, 20 una mezcla de metanol (líquido) agua en el reactor de desplazamiento.

El gas que contiene monóxido de carbono puede ser, por ejemplo, un gas de síntesis de un proceso de reformado. Entre los ejemplos de procesos de reformado están los procesos de reformado con vapor y el proceso de reformado autotérmico.

25

La figura ilustra un modo de realización específico del procedimiento de la invención. El gas de síntesis 1 se inyecta en la sección 2 de desplazamiento. Se inyecta entonces una corriente de éter dimetílico o una mezcla 3 de éter dimetílico/metanol y agua 4 en la sección 2 de desplazamiento, donde tiene lugar la etapa de desplazamiento. El agua 4 se puede añadir como vapor o como líquido. La sección de desplazamiento contiene un catalizador 30 que tiene actividad para la hidratación de éter a metanol, y un catalizador tanto para la reacción de conversión de desplazamiento del monóxido de carbono como la reacción de reformado del metanol con vapor. El calor requerido para la hidrólisis endotérmica de metanol y reacciones de reformado de metanol con vapor está proporcionado por el calor obtenido en la reacción de conversión de desplazamiento. El producto es una corriente 5 rica en hidrógeno.

35

El catalizador adecuado para los procesos de desplazamiento y descomposición del metanol contiene cobre, zinc, aluminio y/o cromo y el catalizador de hidratación de éter es un ácido sólido. El catalizador de hidratación de éter dimetílico comprende material zeolítico, silicato de alúmina, sílice alúmina y alúmina, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de hidratación comprende zeolitas ácidas, lo más preferiblemente ZSM-5 en su 40 forma H. Una zeolita de aluminosilicato cristalina ZSM-5 que es adecuada para su utilización en el procedimiento de la invención está descrita de forma más completa en la Patente U.S. No. 3.702.886 incorporada aquí como referencia.

El catalizador de hidratación de DME (éter dimetílico) se puede mezclar físicamente con el catalizador de descomposición de metanol basado en, preferiblemente, Cu-Zn-alúmina tal como MDK-20 de Haldor Topsøe A/S, en una relación en peso entre 1:5 y 5:1. Los catalizadores pueden cargarse por tanto en el reactor de DME como una mezcla física o como un lecho estratificado alternando partículas de catalizador de hidratación de DME y partículas de catalizador de descomposición de metanol. Es preferible emplear un lecho fijo de composiciones de catalizador que comprende actividad combinada de formación de metanol, desplazamiento del gas de agua y 50 deshidratación de metanol. Estos catalizadores se pueden preparar, por ejemplo, por coprecipitación de los materiales catalíticamente activos según métodos de preparación de catalizador conocidos descritos en la bibliografía.

Antes del contacto con el gas de alimentación, los catalizadores se llevan a su forma activa, que para el catalizador de hidratación es la forma de hidrógeno obtenida por intercambio de iones del catalizador con una solución donante de protones. El catalizador de descomposición de metanol se activa convencionalmente a través del contacto del catalizador con un gas reductor.

Utilizando este catalizador se alcanza un incremento en capacidad y el catalizador es activo tanto a temperaturas 60 más bajas como a temperaturas por encima de 350°C.

Las formas adecuadas del catalizador son extrudatos, píldoras, granulados y similares de las utilizadas convencionalmente en un lecho fijo de partículas de catalizador sólido.

65 La sección de desplazamiento puede comprender una sola etapa de desplazamiento o una combinación de etapas de desplazamiento. Un modo de realización de la invención comprende un procedimiento donde al menos una etapa de desplazamiento es una etapa de desplazamiento de temperatura media o de temperatura alta. Otro modo de realización de la invención comprende un procedimiento, donde la etapa de desplazamiento de temperatura media o alta va seguida

ES 2 273 240 T3

de una etapa de desplazamiento a baja temperatura. Otras combinaciones de etapas de desplazamiento son posibles también y quedan abarcadas por el procedimiento de la invención.

El vapor del gas de síntesis se puede obtener a partir de diversas fuentes, por ejemplo, un gas reformado por vapor, 5 un reformador secundario, un reformador autotérmico o un pre-reformador de corriente ascendente.

Un modo de realización particular de la invención comprende el procedimiento donde una corriente de hidrocarburos y vapor se pre-reforman primero para obtener metano y después se reforma el vapor para obtener un gas que contiene monóxido de carbono, antes de entrar en la etapa de desplazamiento en el procedimiento de la invención.

10 Despues de la reacción de desplazamiento, el hidrógeno producido se separa y el éter dimetílico sin convertir se recicla al pre-reformador o a la etapa de desplazamiento.

Las ventajas del procedimiento de la invención se ilustran con los siguientes ejemplos.

15

Ejemplos

En los ejemplos se han utilizado los siguientes catalizadores:

20

Catalizador A: MK121 - catalizadores de síntesis de metanol de Haldor Topsøe A/S que comprenden óxidos de cobre, zinc y aluminio.

25

Catalizador B: ZSM-5, una zeolita cristalina de aluminosilicato descrita en la Patente estadounidense No. 3.702.886

30 Los Ejemplos 1-3 sirven para demostrar el alcance de la invención utilizando una mezcla de los catalizadores antes mencionados. En estos ejemplos, se demuestra cómo se puede mejorar significativamente y con alto rendimiento la producción de hidrógeno.

Ejemplo 1

35

Se mezclan 15 g de catalizador A con 15 g de Catalizador B. El catalizador se reduce en hidrógeno diluido (1-5% en volumen) a 185°C y a una presión de 0,1 MPa. Después de la reducción del catalizador, se emplea un gas de síntesis que comprende 43,1% de hidrógeno, 14,3% de monóxido de carbono, 11,1% de dióxido de carbono y 31,5% de nitrógeno. La presión es incrementada a 2,5 MPa y la temperatura se eleva a 237°C. Con el gas de síntesis se introduce como co-alimentación una mezcla de DME y agua en las relaciones molares de 1 a 3. El flujo de gas seco es de 50 Nl/hora mientras el flujo de DME y agua es de 6,8 Nl/hora. Además del gas de síntesis seco y la mezcla DMEagua, se evaporan 20,0 g/hora de agua y se introducen como co-alimentación con los otros componentes. El gas de salida se analiza después de la condensación de vapor residual y metanol formado. En estas condiciones la concentración de CO de salida asciende a 0,58% y la concentración de CO₂ de salida es de 22,2%.

45

En estas condiciones, la temperatura de salida, medida, es de 244°C inmediatamente después de que el lecho de catalizador y el flujo de líquido que abandonan el rector es de 15,1g/hora con una concentración de metanol de 1,27% peso/peso y solamente trazas de DME. El gas de salida seco contiene 0,035 moles% de DME. Esto corresponde a una conversión de DME C(DME) de:

50

$$C(M) = (\text{flujo}_{\text{entrada}} \text{ DME} - \text{flujo}_{\text{salida}} \text{ DME}) / \text{flujo DME entrada} * 100\% = 98,52\%.$$

55

La conversión de monóxido se calcula como C(CO):

$$C(CO) = (\text{flujo}_{\text{entrada}} \text{ CO} - \text{flujo}_{\text{salida}} \text{ CO}) / \text{flujo CO entrada} * 100\% = 94,35\%.$$

60

La productividad de hidrógeno se calcula como Prod(H₂):

$$\text{Prod}(H_2) = (\text{flujo}_{\text{salida}} \text{ hidrógeno} - \text{flujo}_{\text{entrada}} \text{ hidrógeno}) / \text{masa de catalizador} = 547 \text{ Nl H}_2 / \text{kg/hora}$$

65

Los resultados se recogen en la Tabla 1

ES 2 273 240 T3

Ejemplos 2 y 3

Se repitió el Ejemplo 1 en los Ejemplos 2 y 3 con la excepción de que la temperatura de entrada se elevó a 278°C y 318°C, respectivamente.

5

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3
Temperatura de entrada (°C)	237	278	318
Temperatura de salida (°C)	244	278	313
Flujo seco de entrada (Nl/hora)	50	50	50
DME de entrada/agua (1:3) (Nl/hora)	6,8	6,8	6,8
Flujo de vapor de entrada (g/h)	20,0	20,0	20,0
Flujo seco de salida (Nl/hora)	69,6	70,0	69,7
Flujo de líquido de salida (g/h)	15,2	15,1	15,4
[MeOH] _{salida} (% en peso/peso)	1,27	0,36	0,10
[CO] _{salida} (% en moles)	0,58	0,86	1,39
C(DME) (%)	98,52	99,90	99,99
C(CO) (%)	94,35	91,57	86,4
Prod(H ₂) (Nl/kg/hora)	547	555	545

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de una corriente rica en hidrógeno que comprende el contacto de un gas de proceso que contiene monóxido de carbono y agua, gas de proceso que incluye además éter dimetílico o una mezcla de éter dimetílico/metanol en al menos una etapa de desplazamiento en la presencia de un catalizador de hidratación de éter seleccionado del grupo de ácidos sólidos y un catalizador de descomposición de metanol que comprende cobre, zinc y aluminio y/o cromo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador de hidratación de éter dimetílico comprende material zeolítico, silicato de alúmina, sílice alúmina y alúmina y mezclas de ellos.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador de hidratación de éter dimetílico comprende ZSM-5 en su forma de hidrógeno y/o compuestos basados en sílice-alúmina.
- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la al menos una etapa de desplazamiento es una etapa de desplazamiento de Temperatura media o de Temperatura alta.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde la etapa de desplazamiento de Temperatura media o de Temperatura alta es seguida por una etapa de desplazamiento de Temperatura baja.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el gas que contiene monóxido de carbono se obtiene por reformado de una alimentación de hidrocarburos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde la alimentación de hidrocarburo se pre-reforma antes de la etapa de reformado.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde se separa el éter dimetílico sin reaccionar desde el efluente de la etapa de desplazamiento y se recicla a la etapa de pre-reformado o la etapa de desplazamiento.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la temperatura de entrada en el desplazamiento es de al menos 200°C.

35

40

45

50

55

60

65

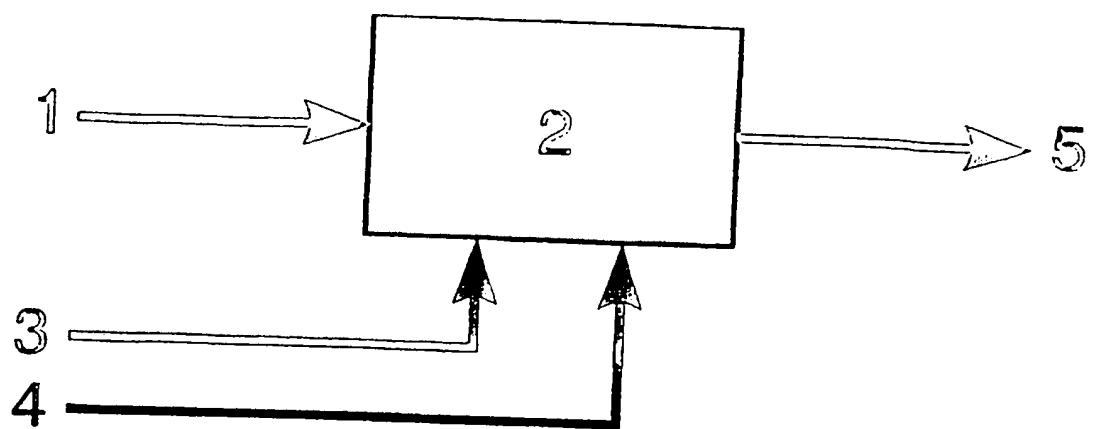


Figura 1