



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 855**

51 Int. Cl.:
C01B 3/58 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06787625 .0**
96 Fecha de presentación : **18.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Sistema de oxidación preferencial en dos etapas con una sola inyección de aire.**

30 Prioridad: **01.08.2005 US 194816**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2011

73 Titular/es: **BASF Corporation**
100 Campus Drive
Florham Park, New Jersey 07932, US

72 Inventor/es: **Shore, Lawrence y**
Farrauto, Robert, J.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 855 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).

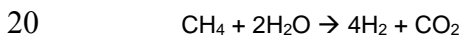
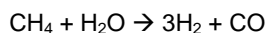
DESCRIPCIÓN

Sistema de oxidación preferencial en dos etapas con una sola inyección de aire.

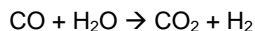
5 La presente invención está relacionada con artículos y métodos para la eliminación del monóxido de carbono (CO) a partir de un flujo de gas que contiene hidrógeno. En particular, la presente invención está relacionada con un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas, y con un método que utiliza una única inyección de un gas que contiene O₂.

10 Las células de combustible convierten directamente la energía química en electricidad, eliminando por tanto las etapas del proceso mecánico que limitan el rendimiento termodinámico, y que se han propuesto como una fuente de energía para muchas aplicaciones. La célula de combustible puede ser tres veces más eficiente que el motor de combustión interna con una pequeña emisión, si la hubiera, de elementos de polución primarios, tales como el monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos nítricos.

15 Los procesadores de células de combustible (conocidos también como reformadores de células de combustible) suministran un flujo de gas que contiene hidrógeno a la célula de combustible. Los procesadores de células de combustible incluyen reactores que reforman las materias primas de los hidrocarburos (por ejemplo, gas natural, LPG) y derivados de los hidrocarburos (por ejemplo, alcoholes) para producir un flujo de procesado enriquecido en hidrógeno. Otros productos derivados de la reforma del vapor de los hidrocarburos incluyen el monóxido de carbono y el dióxido de carbono. Por ejemplo, el metano se convierte en hidrogeno, monóxido de carbono dióxido de carbono por medio de las dos reacciones siguientes:



El gas resultante se hace que reaccione típicamente en el reactor de desplazamiento de agua-gas en donde el flujo del proceso se enriquece adicionalmente en hidrogeno por la reacción del monóxido de carbono en la reacción de desplazamiento de agua-gas:



25 Las células de combustible, incluyendo las células de combustible PEM [denominadas también como células de combustible de electrolito de polimero solido o células de combustible (SPE)] generan energía eléctrica en una reacción química entre un agente reductor (hidrogeno) y un agente de oxidación (oxigeno) los cuales se alimentan en las células de combustible. La célula de combustible PEM incluye un ánodo y un cátodo separados por una membrana la cual es usualmente una membrana de resina de intercambio de iones. Los electrodos del ánodo y el
30 cátodo están contruidos típicamente a partir de partículas de carbono finamente divididas, como partículas catalíticas soportadas sobre las partículas de carbono y una resina conductora de protones entremezcladas con las partículas catalíticas y las partículas de carbono. En una operación típica de células de combustible PEM, el gas hidrogeno se oxida electroliticamente en iones de hidrogeno en el ánodo compuesto por catalizadores de reacción de platino depositados sobre un electrodo de carbono conductor. Los protones pasan a través de la membrana de resina de intercambio de iones, denominada como la membrana de intercambio de protones (PEM), la cual puede ser un fluoropolimero de ácido sulfónico. El agua de genera cuando los protones se combinan con el oxigeno que
35 haya sido reducido electroliticamente en el cátodo. El flujo de electrones circula por un circuito externo en este proceso para crear un trabajo, creando un potencial eléctrico a través de los electrones. Los ejemplos de los conjuntos de los electrodos de membranas y de las células de combustible se encuentran descritos en la patente de los Estados Unidos número 5272017.

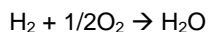
40 Los electrodos de platino en el ánodo de las células de combustible PEM son extremadamente sensibles al monóxido de carbono, incluso cuando están presentes niveles por debajo de 100 ppm en el flujo de alimentación del hidrogeno suministrado la célula de combustible. En consecuencia, el nivel del monóxido de carbono en el flujo de alimentación de hidrogeno suministrado a la célula de combustible está reducido preferiblemente a un bajo nivel
45 mínimo práctico para mantener el rendimiento de las células. Preferiblemente, el nivel del monóxido de carbono en el flujo de alimentación del hidrogeno que finalmente es suministrado a la célula de combustible es inferior a 100 ppm, más preferiblemente el nivel es inferior a 10 ppm.

50 El conjunto del monóxido de carbono en el procesador de combustible se convierte a hidrogeno y agua en el reactor de desplazamiento de agua-gas. No obstante, es difícil conseguir una eliminación más completa del dióxido de carbono del flujo del proceso utilizando solamente la reacción de desplazamiento de agua-gas, debido a las limitaciones cinéticas y de equilibrio. Se utilizan medidas de purificación adicionales para conseguir unos niveles de monóxido de carbono por debajo de 100 ppm en el gas del proceso en el procesador de combustible.

Una de las medidas utilizadas para conseguir unos niveles aceptables de monóxido de carbono en los flujos de alimentación del carbono incluye el tratamiento del flujo con unas pequeñas concentraciones de oxígeno en la presencia de “catalizadores de oxidación preferenciales” (conocidos también como catalizadores “Prox”). Estos catalizadores selectivamente oxidizan el monóxido de carbono residual con oxígeno en los flujos de gas hidrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción:



en donde el hidrógeno puede comprender un valor mayor del 60% en volumen de la composición del flujo de gas. Una reacción no deseable en este método es la oxidación del hidrógeno de acuerdo con la reacción siguiente:



Con el fin de consumir lo mínimo de hidrógeno, el proceso de oxidación es preferiblemente lo más selectivo posible para la oxidación del monóxido de carbono. Se han seleccionado varias composiciones de catalizadores y se han diseñado varias estrategias de diseño de reactores en un esfuerzo para conseguir la selectividad deseada.

Algunos de los catalizadores de oxidación preferencial efectivos utilizados en los flujos de alimentación de hidrógeno de purificación en los reformadores de combustible son los catalizadores basados en los metales del grupo del platino, por ejemplo, el platino sobre un soporte de alúmina. Como metales preciosos, tales materiales contribuyen significativamente a los costos materiales globales en el ensamblado del reformador de la célula de combustible.

Los catalizadores basados en el platino, tales como los expuestos en la patente de los Estados Unidos número 6559094 son capaces del tratamiento de flujos de gas de hidrógeno que contienen unas concentraciones significativas de monóxido de carbono, por ejemplo, 0,75% en volumen, con una excelente selectividad para conseguir los niveles de monóxido de carbono por debajo de 50 ppm. No obstante, la consecución de niveles de umbral del monóxido de carbono por debajo de 100 ppm utilizando solo un catalizador basado en el platino de una sola etapa es difícil debido a la actividad del desplazamiento inverso de agua-gas mostrada por los catalizadores basados en el platino. Las velocidades bajas del flujo del gas de entrada necesarias para alcanzar la concentración del monóxido de carbono de equilibrio, la elevación de la temperatura exotérmica de la reacción Prox, el largo tiempo de residencia y la alta concentración del hidrógeno y el dióxido de carbono comienzan a favorecer la reacción de desplazamiento inversa de agua-gas. Estas condiciones contribuyen a la formación perjudicial del monóxido de carbono, y a esfuerzos frustrados para eliminar totalmente el monóxido de carbono del flujo de gas hidrógeno.

Disminuyendo los niveles del monóxido de carbono por debajo de 10 ppm de los flujos de gas de entrada que contienen niveles más altos del monóxido de carbono por medio de procesos de oxidación preferencial requiere típicamente al menos dos etapas de catalizadores. Estos niveles más altos de monóxido de carbono se observan en la reforma de los gases recibidos de los reactores de desplazamiento de agua-gas. En general, tales procesos de dos etapas se realizan por el tratamiento de los flujos de hidrógeno en una primera etapa de oxidación preferencial, teniendo una primera entrada de oxígeno para producir un flujo de gas intermedio, que es entonces tratado en una segunda etapa de oxidación preferencial con una segunda entrada más pequeña de oxígeno. El conjunto del monóxido de carbono es oxidado típicamente en la primera etapa Prox mientras que en la segunda etapa Proxy el monóxido de carbono es reducido hasta el nivel deseado. La magnitud absoluta de O_2 inyectada en la primera etapa Prox es típicamente más alta que la usada en la segunda etapa Prox.

El requisito de las múltiples inyecciones de aire recarga el proceso con ciertos desafíos en el diseño del reactor. En primer lugar, se incrementa la complejidad del diseño del reactor debido a la necesidad de un segundo inyector de O_2 . En segundo lugar, la adición precisa y la mezcla de pequeños volúmenes de un gas con contenido de O_2 en el flujo de hidrógeno intermedio en la segunda etapa Prox es difícil. Esta dificultad es exacerbada en los procesos de células de combustible de escala menor, en donde los volúmenes menores de flujos de reformación se encuentran en proceso.

Son deseables las continuas mejoras en el diseño de los procesadores de combustible, y en particular para el diseño de los artículos para la eliminación del monóxido de carbono residual del flujo de hidrógeno que se alimenta finalmente a la célula de combustible. Las mejoras de los artículos de eliminación del monóxido de carbono que simplifican el diseño y que reducen los costos del reactor y sus volúmenes son especialmente deseables.

El documento EP-A-1184336 expone un proceso y un aparato para la oxidación preferencial del monóxido de carbono que tiene tres bancadas de catalizadores en serie. El área de la sección transversal de las bancadas de los catalizadores se incrementa en la dirección de aguas abajo. El oxígeno es inyectado en la zona de aguas arriba de cada bancada catalizadora. Pequeñas cantidades de oxígeno se añaden en cada bancada de aguas abajo.

El documento GB-A-2367067 expone una etapa de oxidación preferencial en donde, durante el arranque en frío del reactor, se utiliza una zona catalítica adicional. En la figura 2 se muestra un periodo intermedio en cuya parte el gas fluye a través de la bancada de canalización alrededor de la misma.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 5 De acuerdo con la invención, se proporciona un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas y un método según lo definido en las reivindicaciones expuestas más adelante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un esbozo esquemático de un ejemplo de un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas.

- 10 La figura 2 expone una cámara de un flujo ascendente que puede utilizarse en un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas.

La figura 3A expone una configuración del primer y segundo grupo de canales para un sustrato de forma cilíndrica que puede utilizarse como una cámara de flujo ascendente en un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas.

- 15 La figura 3B es un esbozo en corte transversal de una vista marginal del sustrato de la figura 3A en el interfaz de la primera y segunda zonas del flujo ascendente.

- 20 La figura 4 describe una cazoleta honda que puede utilizarse con un dispositivo de revestimiento de carga dosificada para de forma selectiva revestir el primer grupo de canales en un sustrato de forma cilíndrica que puede utilizarse en una cámara de flujo ascendente en un artículo de oxidación preferencial de monóxido de carbono de dos etapas.

La figura 5 describe un distribuidor de gas que puede utilizarse para dirigir un reformado conteniendo oxígeno a la primera y segunda zonas del flujo ascendente de una cámara de flujo ascendente.

Definiciones

- 25 Los siguientes términos, para los fines de esta aplicación, tendrán los respectivos significados expuestos más adelante.

“área de superficie BET” significa el método de Brunauer, Enmett, Teller para determinar el área superficial por la absorción N_2 .

A menos que se especifique otra cosa, todas las referencias con respecto al área superficial se refieren al área de la superficie BET.

- 30 “Alto soporte del área superficial” significa los materiales de soporte con un área superficial BET que sea aproximadamente mayor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente mayor de $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

“Flujos de hidrógeno” se refiere a un flujo de gas que contiene al menos el 40% y preferiblemente al menos el 50% en volumen de H_2 .

- 35 “Temperatura de entrada” significará la temperatura del gas de prueba, muestra fluida o flujo fluido que se esté tratando inmediatamente con antelación al contacto inicial del gas de prueba, muestra fluida o flujo fluido con una composición catalizadora.

“Porcentaje en volumen” se refiere a la cantidad del componente de gas en particular de un flujo de gas, a menos que se indique lo contrario, que significa el porcentaje molar del componente de gas del flujo gaseoso según lo expresado como porcentaje en volumen.

- 40 “cámara de inyección única” significa que la cámara de inyección que está en un único emplazamiento en el artículo en donde el gas que contiene O_2 está introducido para la oxidación del monóxido de carbono.

“Substancialmente libre de catalizador Prox”, al utilizarse para describir una zona del artículo, significa que la cantidad del catalizador Prox es tan pequeña que una cantidad despreciable de oxidación de monóxido de carbono (es decir, menor del 5% del gas de monóxido de carbono contenido en el mismo que tiene lugar como gas de

reforma puede pasar a través de la zona especificada. Preferiblemente, el catalizador Prox está ausente de la zona especificada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 En la figura 1 se muestra una representación esquemática de una realización de la invención. El artículo incluye una cámara 1 de una única inyección, una cámara 2 de flujo ascendente, una cámara 3 de mezcla, y una cámara 4 de flujo descendente. La cámara de inyección está en conexión fluida con la entrada 5 del artículo y la cámara del flujo ascendente. La cámara de mezcla está en conexión fluida con la cámara del flujo ascendente y la cámara de flujo descendente. La cámara del flujo descendente está en conexión fluida con la salida 6 del artículo.

10 La cámara de inyección incluye un inyector 7 para añadir un gas que contiene O_2 (por ejemplo, aire). La cámara de inyección proporciona el único punto de entrada para la inyección del gas que contiene O_2 .

En la realización descrita en la figura 1, la cámara de inyección tiene dos zonas, una primera zona de flujo ascendente 2A y una segunda zona 2B de flujo ascendente. La primera zona de flujo ascendente contiene un catalizador Prox de flujo ascendente, mientras que la segunda zona de flujo ascendente está substancialmente libre de catalizador Prox.

15 La cámara de flujo descendente contiene un catalizador Prox de flujo descendente. La composición del catalizador utilizado para formar los catalizadores del flujo ascendente y el flujo descendente puede ser la misma o diferente.

20 Durante el funcionamiento, el artículo puede utilizarse en un método de eliminación selectiva del monóxido de carbono de un flujo de gas de entrada, por ejemplo, un flujo de hidrogeno, conteniendo monóxido de carbono para formar un flujo de hidrogeno purificado. El método incluye la adición de una única inyección de un gas que contenga O_2 al flujo de gas de entrada para ajustar la concentración de O_2 del flujo de entrada a X, en donde "X" es una variable que representa la concentración de O_2 del flujo del gas de entrada después de la adición del gas que contiene O_2 en la cámara de inyección. El flujo del gas de entrada es entonces separado en el primero y segundo flujos de gas de entrada. El primer flujo del gas de entrada se hace pasar a través de la primera zona del flujo ascendente para contactar con el catalizador Prox del flujo ascendente para oxidizar selectivamente el monóxido de carbono contenido en preferencia con el hidrogeno. El segundo flujo del gas de entrada se hace pasar a través de la segunda zona del flujo ascendente para contactar en paralelo con el catalizador Prox del flujo ascendente.

25 El primer y segundo flujos del gas de entrada se combinan en la cámara de mezcla 4 para formar un flujo de gas intermedio que tiene una concentración inferior a $0,5 \times X$. Preferiblemente, la concentración de O_2 del flujo de gas intermedio es menor de $0,3 \times X$, y más preferiblemente, la concentración de O_2 es menor de $0,2 \times X$. El flujo del gas intermedio es entonces contactado con el catalizador Prox del flujo descendente para oxidizar el monóxido de carbono residual contenido, para formar el flujo de hidrogeno purificado que sale del artículo por medio de la salida del artículo. El artículo por ejemplo puede estar en comunicación fluida con una célula de combustible.

35 La eliminación del conjunto de monóxido de carbono en la etapa del flujo ascendente y el consumo de la mayor parte de la cantidad total absoluta de O_2 inyectada en la cámara de entrada ayuda a conseguir la selectividad deseada de las reacciones de la oxidación. Mientras que una relación mayor de O_2/CO en el flujo de gas intermedio favorece una conversión más completa del molido de carbono en la segunda etapa, una concentración menor absoluta de O_2 en el flujo de gas intermedio minimiza la cantidad de hidrogeno consumido por la oxidación no selectiva. Además de ello, mediante la minimización de la oxidación no selectiva del hidrogeno, también se minimiza el factor exotérmico. La gestión efectiva de la temperatura del artículo preserva las condiciones que son favorables para la oxidación selectiva del monóxido de carbono, y minimiza el riesgo de la producción de temperaturas del reactor más elevadas que son favorables para las reacciones que consumen hidrogeno y que producen monóxido de carbono, incluyendo la oxidación y la reacción de desplazamiento de agua-gas.

40 En general, la relación O_2/CO del flujo de gas de entrada se ajusta para que sea de aproximadamente de 1,0 a 3,0, y en las realizaciones preferidas la relación O_2/CO es de 1,5 a 2,5. de forma similar, la relación O_2/CO del flujo de gas intermedio se ajusta para que sea de aproximadamente 1,0 a 3,0, y en las realizaciones preferidas la relación O_2/CO es de 1,5 a 2,5.

45 En general, la velocidad de espacio del flujo de gas a través de las cámaras del artículo es al menos de 1000 horas⁻¹. A velocidades de espacio menores utilizando un cierto catalizador Prox basado en un grupo de metales de platino, la reacción de desplazamiento inverso de agua-gas puede frustrar los esfuerzos adicionales para reducir el monóxido de carbono en el flujo de hidrogeno del producto, particularmente en la cámara del flujo descendente.

50 Las temperaturas óptimas del gas para contactar el flujo de gas de entrada y el gas intermedio con el catalizador Prox y el catalizador del flujo descendente, dependerá de las composiciones del catalizador utilizadas en el método. Tal temperatura óptima puede determinarse por los técnicos especializados en la técnica, considerando un factor tal

como la concentración del monóxido de carbono en el gas de reacción y del grado de conversión necesario. Las temperaturas para contactar el flujo de gas intermedio con el catalizador del flujo descendente son en general desde 40 a 200°C, y preferiblemente desde 90 a 120° C.

5 Los métodos de la invención pueden realizarse adiabáticamente (en donde la temperatura del reactor se permite que ascienda debido a la reacción de oxidación exotérmica) o bien isotérmicamente (en donde la temperatura del reactor se mantiene durante la reacción de oxidación). Debido al volumen, peso y costo asociados con el equipado del artículo con provisiones de intercambio de calor, prefiriéndose la realización del método en forma adiabática.

10 La figura 2 muestra la cámara del flujo ascendente del artículo de la invención. En esta realización, las dos zonas de la cámara del flujo ascendente son de la forma de un único substrato 10 que tiene una superficie exterior 12 y una pluralidad de canales 16 que se extienden desde la entrada 14 del substrato. El substrato tiene un eje de simetría (o simplemente un "eje") a lo largo de la longitud axial del substrato. Típicamente, se utiliza un substrato monolítico de panel en donde los canales del substrato están dispuestos en paralelo. Cada uno de los canales 16 están definidos por las paredes de los canales 18 del substrato.

15 La pluralidad de los canales incluye un primer grupo de canales, los cuales conjuntamente forman la primera zona del flujo ascendente del artículo, y el segundo grupo de canales, los cuales forman conjuntamente la segunda zona del flujo ascendente del artículo. Las paredes del canal del primer grupo de canales están revestidas con el catalizador Prox del flujo ascendente. Las paredes del canal del segundo grupo de canales están substancialmente libres del catalizador Prox.

20 El primer y segundo grupos de canales pueden formar varios patrones al observarse desde el extremo de la entrada del substrato. Por ejemplo, la figura 3A muestra una configuración preferida del primer y segundo grupo de canales para un substrato de forma cilíndrica. El primer grupo de canales son de la forma de una zona radial alrededor del eje longitudinal del substrato. La zona radial formada por el primer grupo de conductos (la primera zona del flujo ascendente 17A) tiene un radio "a" menor que el radio "b" del substrato. La zona radial exterior (o segunda zona del flujo ascendente 21A) está formada por el segundo grupo de conductos (los cuales forman un patrón anular). La figura 3B es una representación en corte transversal de una vista desde el extremo del substrato en la interfaz de la primera y segunda zonas del flujo ascendente.

En realizaciones alternativas, la primera zona radial del flujo ascendente puede posicionarse excéntricamente con respecto al eje longitudinal del substrato. Además de ello, la primera zona del flujo ascendente puede tener una forma elíptica.

30 Una función deseable de diseños que utiliza dos zonas en un único substrato es que se consiga unos ahorros en el costo substancial del uso de componentes metálicos del grupo del platino, que puede realizarse en las realizaciones que utilicen un substrato monolítico de panel. El flujo del gas de reacción a través del substrato es con frecuencia no uniforme con el conjunto del flujo que pasa a través de un número limitado de canales. El flujo diferencial tiene lugar porque la tubería de entrada tiene en general un diámetro mucho menor que el del substrato del catalizador. Por ejemplo, si la tubería de entrada está montada concéntricamente con respecto al substrato, el conjunto del flujo de gas circula a través de la sección central del catalizador. Un diseño radial del revestimiento que dispone el catalizador Prox en el núcleo central del substrato se acomoda el patrón del flujo observado, y por tanto se concentra eficientemente el catalizador Prox en el área en donde fluye el gas de reacción.

40 Los substratos preferidos están hechos de un material rígido refractario e inerte substancialmente que es capaz de mantener su forma y con un grado suficiente de condiciones mecánicas a altas temperaturas de aproximadamente 1450°C. Típicamente, se selecciona un material para su uso como el substrato que muestre un bajo coeficiente de dilatación, con una excelente resistencia a golpes y preferiblemente una baja conductividad térmica.

45 Se conocen en general dos tipos de materiales de construcción para los substratos monolíticos. Uno es un material poroso similar a la cerámica, compuesto por uno o más óxidos metálicos, por ejemplo, alúmina, alúmina-silica, alúmina-silica-titanio, mulita, cordierita, circonio, circonio-cerio, circonio-espinel, circonio-mulita, siliciocarburo, etc. Un material disponible particularmente preferido y comercial para su uso como el substrato de realización del método de pre-reformado es la cordierita, que es un material de alumina-magnesio-silicio.

50 Los substratos monolíticos están disponibles comercialmente en varios tamaños y configuraciones. Típicamente, el substrato monolítico comprendería, por ejemplo, un miembro de cordierita de configuración generalmente cilíndrica (redonda o bien oval en la sección transversal) y teniendo una pluralidad de conductos de flujo de gas en paralelo de sección poligonal regular a su través. Los conductos del flujo de gas están dimensionados típicamente para proporcionar desde aproximadamente 50 a 1200, preferiblemente 200-600 canales de flujo del gas por pulgada cuadrada en el área de la cara.

El segundo tipo principal del material de construcción para el sustrato monolítico es un metal resistente al calor y a la oxidación, tal como el acero inoxidable o una aleación de hierro-cromo. Los sustratos monolíticos están fabricados típicamente a partir de tales materiales, mediante la colocación de una plancha metálica plana y corrugada una sobre la otra y enrollando las planchas apiladas en una configuración tubular alrededor de un eje paralelo a las configuraciones, para proporcionar un cuerpo de forma cilíndrica que tenga una pluralidad de finos canales de flujo de gas en paralelo, que pueden tener típicamente desde aproximadamente 200 a 1200 por pulgada cuadrada del área de la cara.

Pueden utilizarse varias composiciones distintas del catalizador como catalizador Prox en los artículos y métodos de la invención. Los catalizadores Prox preferidos tienen una función WGS baja e inversa y una función de metanización baja, especialmente para la cámara del flujo descendente.

Además de ello, los rangos de la temperatura operativa de los catalizadores Prox preferidos se encuentran por debajo de 120°C.

Los catalizadores de oxidación preferencial que son útiles como catalizadores de flujo ascendente o descendente incluyen los catalizadores basados en los metales del grupo del platino. Los componentes de los metales del grupo del platino preferidos incluyen el platino y/o el rutenio. El metal del grupo de platino está soportado en un soporte de óxido inorgánico tal como la alumina, circonio, cerio, sílica, zeolita o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, existe en torno del 1 al 5% en peso del metal del grupo del platino en la composición catalizadora. Los metales del grupo del platino soportados están formados en composiciones de lavado y dispuestos sobre sustratos tal como se expone más adelante.

Una composición preferida de metales del grupo del platino es un catalizador basado en el metal platino que tiene un promotor de óxido de hierro preparado según lo expuesto en la patente de los EE.UU. número 6559094, cuya exposición se incorpora aquí como referencia. El catalizador tiene aproximadamente del 3 al 5% en peso de platino, y en torno del 0,1 al 0,5% en peso de hierro en la composición. Este catalizador preferido puede oxidizar el monóxido de carbono en un flujo de gas con una excelente selectividad, utilizando unas relaciones mínimas de O_2/CO .

Los metales del grupo del platino están dispersados preferiblemente sobre un soporte inorgánico utilizando un procedimiento de impregnación, en donde se utiliza una mezcla acuosa de una sal del metal del grupo del platino soluble en agua, o bien un complejo, por ejemplo, hidróxido de platino solubilizado en amina, que se utiliza como precursor del metal del grupo del platino. En las realizaciones de la invención en donde el hierro está presente en la composición del catalizador de oxidación preferencial, puede dispersarse sobre el soporte de forma similar utilizando una sal o un complejo de hierro.

Pueden realizarse soluciones análogas para incorporar otros componentes en la composición. El soporte impregnado se seca y se calcina entonces para fijar el metal del grupo platino y el componente de hierro opcional sobre el soporte. El soporte calcinado puede entonces formarse en composiciones de lavado que se aplican al sustrato según se expone más adelante. En los artículos preferidos que están revestidos sobre un sustrato del tipo de panel que contiene un catalizador basado en el platino del tipo anteriormente descrito, la composición del catalizador está típicamente en el rango de 0,5 a 3 g/pulgada³ con el platino y los componentes de hierro, de acuerdo con sus porcentajes en peso relativos según lo expuesto anteriormente.

Pueden utilizarse varias técnicas para revestir selectivamente el primer grupo de canales en las realizaciones de la invención que tengan el diseño en la figura 2. Por ejemplo, un método de revestimiento selectivo del primer grupo de canales con un dispositivo de revestimiento de carga dosificada, utiliza una cazoleta honda modificada (41) que retiene el lodo de revestimiento. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 4, la cazoleta profunda puede tener una inserción circular con un agujero central (42) de forma que cuando el lodo catalizador (43) sea extraído del sustrato (10), los canales circunferenciales exteriores (por ejemplo, el segundo grupo de canales) permanecen sin revestir, mientras que los canales centrales (primer grupo de canales) estén revestidos. La cazoleta profunda puede proporcionarse con una superficie adhesiva (44) que rodee el agujero central para impedir la entrada del lodo de revestimiento (en la realización mostrada) en los canales exteriores del patrón del revestimiento deseado. Las inserciones de la cazoleta profunda pueden modificarse, para proporcionar un perfil de revestimiento de cualquier zona radial, tal como un anillo o bien un toroide. En otra realización, aunque menos deseable desde el punto de vista del tiempo, los canales de cada sustrato que tienen que permanecer sin revestir pueden anularse antes de colocarse en dispositivo de revestimiento de la carga.

En una realización preferida del artículo de la invención, el inyector de O_2 dirige una proporción mayor de O_2 que contiene gas para el segundo grupo de canales que con respecto al primer grupo de conductos. La alimentación de una mayor proporción del gas que contiene O_2 para el segundo grupo de canales asegura que pueda conseguirse una mayor relación de O_2/CO en el flujo del gas intermedio con respecto al que estaba presente en el gas de entrada. La mayor relación de O_2/CO en el flujo del gas intermedio permite una conversión del monóxido de carbono de mayor nivel en la etapa del flujo descendente del artículo.

- La distinción de la cantidad del gas con contenido de O₂ alimentado al primer y segundo grupos de canales puede conseguirse por la utilización de un distribuidor de gas. Tal como será evidente para los especialistas de la técnica, los distribuidores de gas pueden utilizar una combinación de pantallas, blindajes y guías para distinguir la cantidad de gas con contenido de O₂ que entra en primer y segundo grupo de canales. A modo de ejemplo, para el substrato monolítico de panel descrito en la figura 3A, se dirigirá más gas con contenido de O₂ hacia las zonas anulares exteriores del substrato que comprende el segundo grupo de conductos. Por ejemplo, en una realización del distribuidor de gas 30 mostrado en la figura 5, el manguito 31 cilíndrico está montado en forma concéntrica con el substrato (que parcialmente blindará la zona radial interna que comprende el primer grupo de conductos). Las aberturas 32 en la pared interna del manguito 31 permiten que una porción del gas con contenido de O₂ pueda tener fugas en la zona de alimentación del primer grupo de conductos que contienen el catalizador Prox, mientras que el conjunto del gas con contenido de O₂ alimenta el segundo grupo de conductos que estén substancialmente libres de catalizador Prox. En esta realización preferida, se proporciona un espacio libre entre el distribuidor de gas 30 y la entrada del substrato, para permitir al menos alguna mezcla del gas de entrada con el gas con contenido de O₂ antes de que el gas de entrada entre en los canales del substrato.
- La invención relaciona también los métodos para eliminar el monóxido de carbono de los flujos de gas de entrada en donde se utiliza un distribuidor de gas para dirigir una proporción más alta del gas con contenido de O₂ hacia la segunda zona del flujo ascendente. El método incluye la separación del flujo del gas de entrada en un primer flujo del gas de entrada y un segundo flujo del gas de entrada. Una sola inyección del gas con contenido de O₂ se divide para dirigir una primera porción del gas que contiene O₂ para el primer flujo del gas de entrada para ajustar la concentración de O₂ del primer flujo de la entrada a X₁, y una segunda porción del gas con contenido de O₂ para el segundo flujo del gas de entrada para ajustar la concentración de O₂ del segundo flujo de entrada para X₂, en donde "X₁" y "X₂" son variables que representan la concentración de O₂ del primer y segundo flujos del gas de entrada, respectivamente después de la adición del gas con contenido de O₂. Preferiblemente X₂ es mayor que X₁. El primer flujo de gas de entrada se hace pasar entonces por una primera zona de flujo ascendente, para contactar con el catalizador Prox del flujo ascendente, mientras que el segundo flujo de gas de entrada se hace pasar por una segunda zona de flujo ascendente para derivar el contacto con el catalizador Prox del flujo ascendente. El primer y segundo flujos del gas de entrada se combinan entonces para formar un flujo de gas intermedio que tenga una concentración de O₂ inferior a X₂, por ejemplo, en una cámara de mezcla. El flujo de gas intermedio es entonces contactado con un catalizador Prox de flujo descendente para formar un flujo de hidrógeno purificado.
- Los siguientes ejemplos ilustran además la presente invención, pero por supuesto no se considerará en forma alguna una limitación de su alcance.

Ejemplo 1 - Evaluación de un artículo de catalizador Prox de una única etapa (Artículo R1 de referencia)

- El rendimiento del artículo Prox de una única etapa (Artículo R1 de referencia) se determinó en función de la temperatura y de la velocidad de espacio. Una composición de gas de entrada conteniendo el 50% de H₂, 0,3% de CO y 0,6% de O₂ (relación de O₂/CO = 2) se hizo pasar a través de un substrato monolítico de panel revestido con un catalizador de oxidación preferencial.
- El catalizador de oxidación preferencial se preparó de la forma siguiente: el polvo de alúmina SBA-150 se impregnó con una solución que contenía un complejo aminito de platino. Utilizando el método de humectación incipiente, se añadió el 2% de platino en peso a la alúmina; un volumen de una solución de ácido acético del 5% se añadió a la solución de impregnación para igualar el 20% de la humectación incipiente. El polvo fue secado entonces durante 2 horas a 120°C y calcinado durante dos horas a 500°C. El polvo fue impregnado entonces con una solución de nitrato de cobre. Utilizando el método de humectación incipiente, se añadió el 8% de cobre en peso a la alúmina previamente cargada con platino. El polvo fue secado a 120°C durante dos horas, y a continuación calcinado a 300°C durante dos horas.
- El polvo de alúmina se trituró en bolas con agua para conseguir un lodo que contuviera el 30% de sólidos. El polvo y el agua se colocaron en una trituradora de bolas junto con unos medios de molido. La trituradora de bolas se hizo que girara según lo preciso de forma que el 90% de las partículas tuvieran una medida <10µm. En este punto, el lodo fue transferido a un recipiente. El soporte del catalizador monolítico se pesó, y después se sumergió en el lodo; el lodo en exceso fue eliminado utilizando un flujo de aire. El catalizador se secó y se calcinó, a 120°C y 300°C, respectivamente. La ganancia en seco del lodo fue determinada por el cambio en el peso del soporte. La ganancia del peso de objetivo es de 2g/pulgada³.

La concentración del CO de salida de las pruebas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Velocidad espacio	Temper-entrada (°C)	Salida [CO] (ppm)
12k/hr	100	6
12k/hr	105	12
12k/hr	110	27
20k/hr	100	8
20k/hr	105	19
20k/hr	110	60
30k/hr	100	7
30k/hr	105	10
30k/hr	110	26

5 Los datos en la Tabla 1 muestran que el rendimiento del artículo de referencia R1 fue variable, dependiendo de la combinación de la velocidad de espacio y de la temperatura de entrada. Una pequeña variación alejándose de las condiciones óptimas, en este caso la temperatura de entrada, dio lugar a un fallo para conseguir una concentración de <10 ppm CO en el flujo del gas del producto.

Ejemplo 2 - Estudio de modelo simulando el rendimiento del cámara del flujo descendente que tenga un catalizador Prox de flujo descendente.

10 Este experimento se realizó para determinar la posibilidad de un artículo Prox de dos etapas equipado con provisiones de una zona de puenteado y una zona de catalizador de puenteado. Las condiciones simuladas del experimento fueron un flujo reformado tratado parcialmente (o bien un flujo de gas intermedio) que se hubiera enfriado y homogeneizado. Utilizando el artículo de referencia R1 según lo descrito en el ejemplo 1, se realizaron pruebas utilizando un puenteado estimado del 20% y del 40%, respectivamente, y a tres velocidades de espacio distintas. Para cada combinación de la velocidad de espacio y del puenteado, se llevaron a cabo pruebas para tres temperaturas de entrada distintas.

Tabla 2

Velocid. espacio	Temp. entrada (°C)	% Puente	Ent. [CO], %	Entr. [O ₂], %	Salida [CO]. ppm
12k/hr	100	19	0.060	0.12	<1
12k/hr	105	19	0.060	0.12	1.6
12k/hr	110	19	0.060	0.12	3.2
12k/hr	100	40	0.12	0.24	<1
12k/hr	105	40	0.12	0.24	2.0
12k/hr	110	40	0.12	0.24	4.5
20k/hr	105	19	0.060	0.12	<1
20k/hr	110	19	0.060	0.12	2.0
20k/hr	115	19	0.060	0.12	5
20k/hr	105	40	0.12	0.24	1.4
20k/hr	110	40	0.12	0.24	3.4
20k/hr	115	40	0.12	0.24	9
30k/hr	105	19	0.060	0.12	<1
30k/hr	110	19	0.060	0.12	1.0
30k/hr	115	19	0.060	0.12	3.2
30k/hr	105	40	0.12	0.24	2.4
30k/hr	110	40	0.12	0.24	2.9
30k/hr	115	40	0.12	0.24	5.6

5 Los datos presentados en la Tabla 2 substantian el concepto del puenteado. El flujo del gas del producto que sale de la cámara del catalizador de flujo descendente simulado contenía concentraciones de CO <10 ppm, y en la mayoría de los casos <5 ppm. En comparación con el artículo de referencia R1, el artículo del modelo mostró una sensibilidad reducida a los cambios en la velocidad de espacio y en la temperatura de entrada. La sensibilidad reducida se mostró incluso en las pruebas realizadas en donde estaba presente el 40% de la concentración de CO original en el flujo de gas que entraba en la etapa del flujo descendente simulado del artículo.

10 **Ejemplo 3 - Estudio del modelo de simulación de la cámara del flujo descendente que tenía un catalizador Prox del flujo descendente.**

15 Se realizaron estudios adicionales para soportar el concepto del puenteado. Utilizando el artículo de referencia R1 descrito en el Ejemplo 1, la temperatura de entrada se mantuvo constante en las pruebas, mientras que se utilizaron distintos porcentajes del puenteado. Se supuso que el reformado original (flujo de gas de entrada) contenía el 0,3% de CO y el 0,6% de O₂.

Tabla 3

Velocidad espacio	Temperatura de entrada (°C)	Entr. [CO], %	Entr. [O ₂], %	% puentado teorico	Salida [CO], ppm
12k/hr	110	0.060	0.12	19	4.9
12k/hr	110	0.095	0.19	31	4.4
12k/hr	110	0.12	0.24	40	5.1
20k/hr	110	0.058	0.11	18	<3 (2.5)
20k/hr	110	0.090	0.18	30	3
20k/hr	110	0.12	0.24	40	4.5
30k/hr	110	0.060	0.12	19	1.2
30k/hr	110	0.090	0.18	30	1.8
30k/hr	110	0.12	0.24	40	3.

5 Los datos mostraron una mínima influencia de la velocidad de espacio en la concentración de CO de salida sobre el rango cubierto, en donde todas las demás variables se mantuvieron constantes. Los datos indican la variación en el diseño del puentado utilizando el proceso de revestimiento de la zona radial que tendrá poco impacto sobre el rendimiento de conversión de CO global.

Aunque esta invención ha sido descrita con un énfasis sobre las realizaciones preferidas, será obvio para los técnicos especializados que podrán realizarse de distinta forma a la aquí descrita específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
- una entrada del artículo;
 - una salida del artículo;
- 5 una cámara del flujo ascendente que comprende un substrato que tiene una pluralidad de canales que se extienden desde la entrada del substrato hacia la salida del substrato, en donde cada uno de los canales están encerrados por las paredes del canal del substrato;
- en donde la pluralidad de canales comprende un primer grupo de canales y un segundo grupo de canales,
- 10 en donde las paredes de los canales comprenden un catalizador Prox de flujo ascendente, y las paredes de los canales del segundo grupo de canales están substancialmente exentas del catalizador Prox;
- una cámara de flujo descendente que comprende un catalizador Prox de flujo descendente, en donde la cámara de flujo descendente está en comunicación fluida con la salida del artículo;
- una cámara de mezcla entre las cámaras de flujo ascendente y descendente, en donde la cámara de mezcla está en comunicación fluida con las cámaras de flujos ascendente y descendente; y
- 15 una cámara de inyección única que tiene un inyector de O₂, en donde la cámara de inyección única está en fluida comunicación con la entrada del artículo y la cámara de flujo ascendente.
2. El artículo de la reivindicación 1, en donde el inyector de O₂ es capaz de dirigir una proporción mayor de un gas con contenido de O₂ al segundo grupo de canales que el primer grupo de canales.
- 20 3. El artículo de la reivindicación 1, en donde el segundo grupo de conductos están dispuestos con un patrón anular alrededor de eje longitudinal del substrato.
4. El artículo de la reivindicación 3, en donde el inyector de O₂ es capaz de dirigir una proporción mayor de un gas con contenido de O₂ al segundo grupo de canales que al primer grupo de canales.
5. Un método de eliminación de monóxido de carbono desde un flujo de gas de entrada que comprende hidrogeno y monóxido de carbono, para formar un flujo de hidrogeno purificado, en donde el método comprende:
- 25 añadir una única inyección de un gas con contenido de O₂ al flujo del gas de entrada para ajustar la concentración de O₂ del flujo de entrada al nivel X;
- separar el flujo del gas de entrada en el primer y segundo flujos del gas de entrada;
- pasar el primer flujo de gas de entrada a través de una primera zona del flujo ascendente para contactar con un catalizador Prox de flujo ascendente;
- 30 pasar el segundo flujo del gas de entrada a través de una segunda zona del flujo ascendente para puentear el contacto con el catalizador Prox de flujo ascendente;
- combinar el primer y segundo flujos de gas de entrada para formar un flujo de gas intermedio que tiene una concentración de O₂ inferior a 0,5X; y
- 35 contactar el flujo de gas intermedio con un catalizador Prox de flujo descendente para formar el flujo de hidrogeno purificado.
6. Un método de eliminación del monóxido de carbono de un flujo de gas de entrada que comprende hidrogeno y monóxido de carbono para formar un flujo de hidrogeno purificado, en donde el método comprende:
- separar el flujo del gas de entrada en un primer flujo de gas de entrada y un segundo flujo del gas de entrada;

dividir una única inyección de un gas con contenido de O_2 para dirigir una primera porción del gas con contenido de O_2 al primer flujo del gas de entrada para ajustar la concentración de O_2 del primer flujo de entrada a X_1 , y una segunda porción del gas con contenido de O_2 al segundo flujo del gas de entrada para ajustar la concentración del segundo flujo de entrada a X_2 , en donde $X_2 > X_1$;

5 hacer pasar el primer flujo de gas de entrada a través de la primera zona del flujo ascendente para contactar con un catalizador Prox de flujo ascendente;

pasar el segundo flujo del gas de entrada a través de una segunda zona de flujo ascendente para contactar por puentado con el catalizador Prox de flujo ascendente;

10 combinar el primer y segundo flujos del gas de entrada para formar un flujo de gas intermedio que tiene una concentración de O_2 inferior a X_2 ; y

contactar el flujo del gas intermedio con un catalizador Prox de flujo descendente para formar el flujo de hidrógeno purificado.

FIG. 1

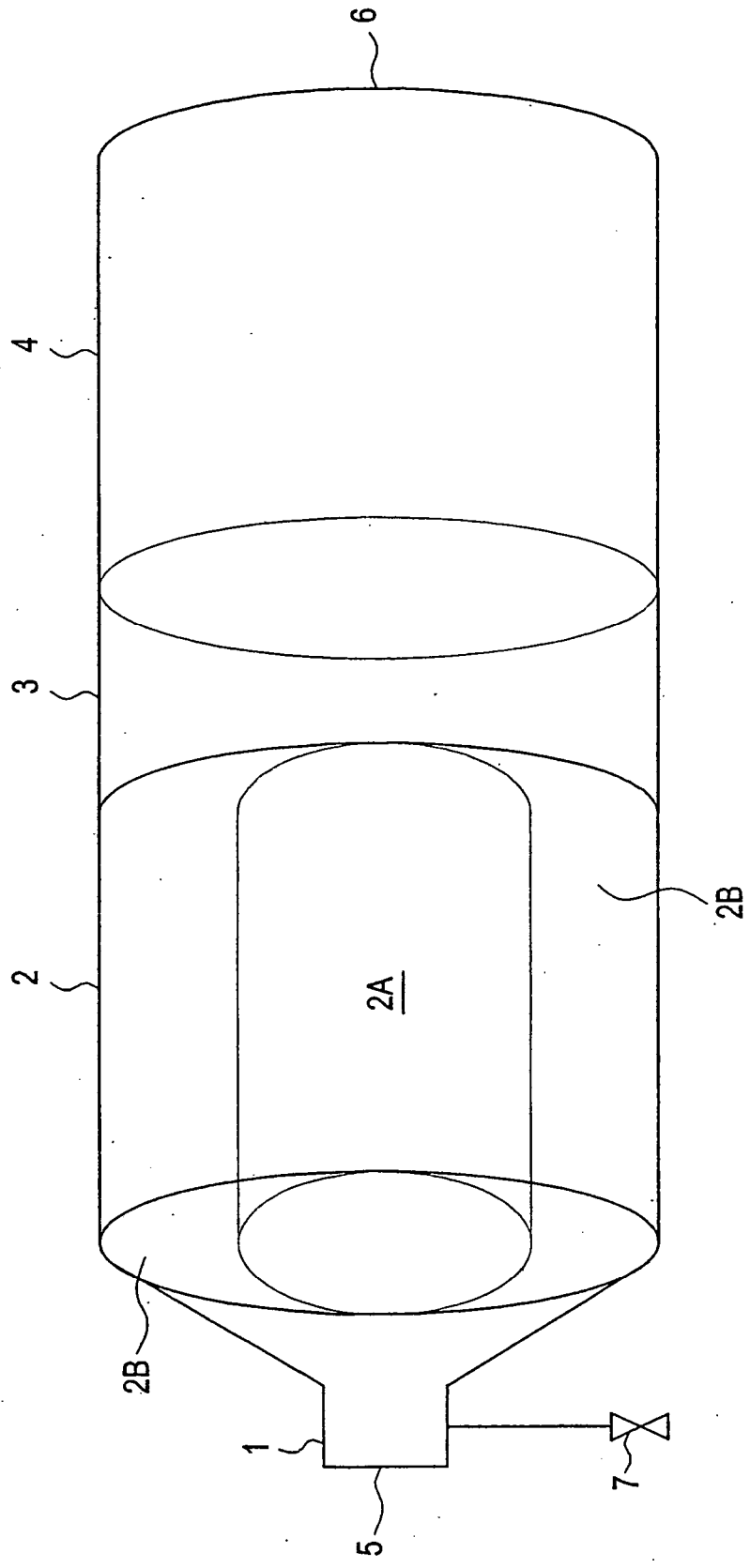


Fig. 2

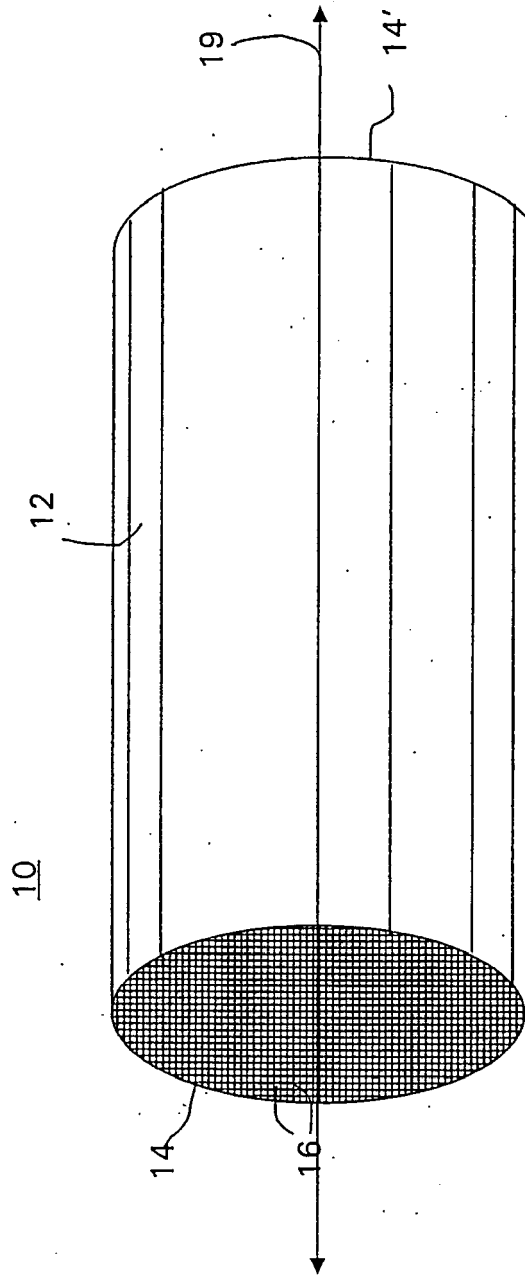


Fig. 3A

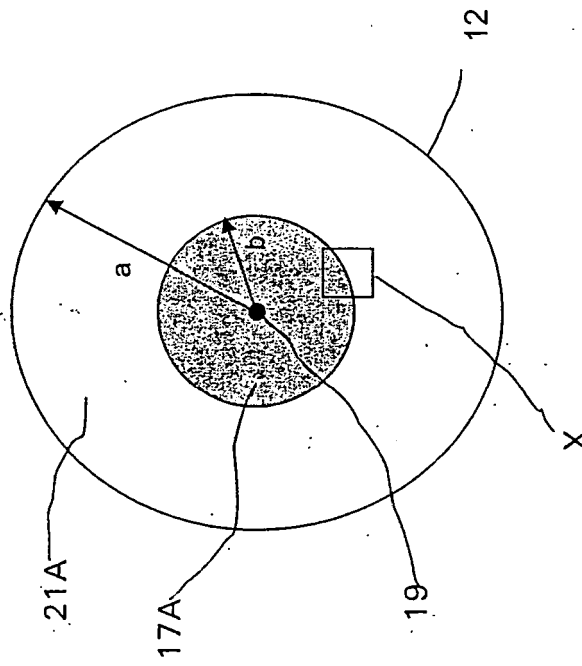


Fig. 3B

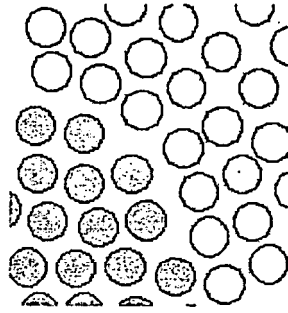


FIG. 4

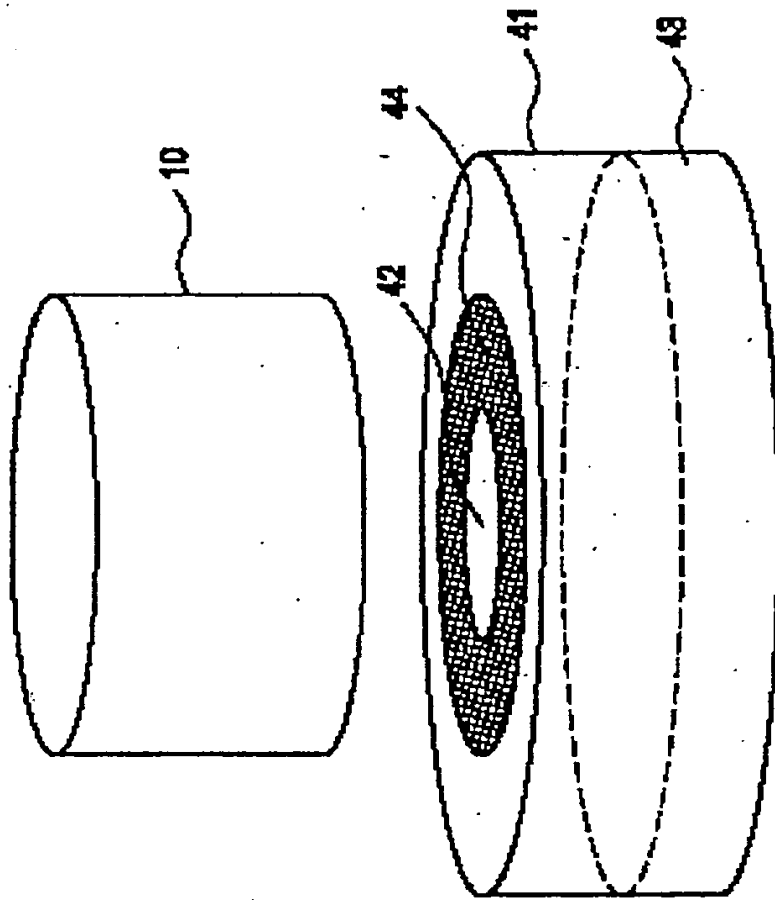


FIG. 5

