

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 068**

51 Int. Cl.:

C01B 3/46 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03761354 .4**

96 Fecha de presentación: **24.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1530549**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2005**

54 Título: **Reformado con modulación de presión**

30 Prioridad:
25.06.2002 US 391360 P
10.06.2003 US 458399

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:
**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY**
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US

72 Inventor/es:
HERSKOWITZ, Frank y
DECKMAN, Harry, William

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 379 068 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

Reformado con modulación de presión

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere generalmente a un método para producir gas de síntesis. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de reformado con vapor cíclico, en el que una alimentación que contiene un hidrocarburo se convierte en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.

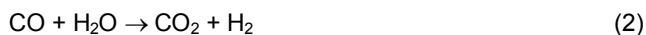
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los procedimientos que generan gas de síntesis convencionales incluyen el reformado con vapor, oxidación parcial en fase gaseosa y reformado autotérmico. Cada uno de estos procedimientos tiene ventajas y desventajas al compararlos entre sí.

En un procedimiento de reformado con vapor, el vapor se hace reaccionar con una alimentación que contiene hidrocarburo para producir un gas de síntesis rico en hidrógeno. La estequiometría general, como se ilustra para metano, es:



Típicamente, se usa un exceso de vapor para llevar el equilibrio a la derecha. Según se aplique a la fabricación de hidrógeno, el vapor en exceso también sirve para incrementar el desplazamiento del gas de agua:



Debido a la elevada endotermia de la reacción, el reformado con vapor se lleva a cabo típicamente en grandes hornos, en los que el catalizador se empaqueta en tubos. Los tubos deben soportar la presión elevada del gas de síntesis producido, a la vez que transmiten calor a temperaturas que se aproximan a 1000°C. Como se describe en el Stanford Research Institute International Report No 148A (1995), la eficiencia del procedimiento de reformado con vapor, definida como el calor de combustión del gas de síntesis producido dividido entre el calor de combustión de la alimentación de reformado y el combustible del horno, es aproximadamente 79%, mientras que la velocidad espacial, definida como pies cúbicos estándar por hora de alimentación equivalente de C_1/ft^3 de lecho catalítico es 690 h^{-1} . Desafortunadamente, los hornos de reformado con vapor ocupan un volumen muy grande de espacio, órdenes de magnitud mucho mayores que el volumen de los tubos, de forma que la baja productividad limita el atractivo económico del procedimiento.

30 El procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa implica la oxidación parcial de la alimentación que contiene hidrocarburo en la fase gaseosa. Los componentes de la alimentación se introducen en un quemador en el que se queman con oxígeno subestequiométrico para producir una mezcla de gas de síntesis. La reacción de oxidación parcial en fase gaseosa ideal, como se ilustra para el metano, es:



Sin embargo, la cinética de la reacción en fase gaseosa tiende a sobreoxidar parte de la alimentación, dando como resultado una generación excesiva de calor y un rendimiento sustancial de H_2O , CO_2 , e hidrocarburos sin reaccionar, que pueden abandonar el reactor como hollín.

40 Por estas razones, cuando se aplica la química de oxidación parcial en fase gaseosa a alimentaciones limpias, se prefiere añadir vapor a la alimentación y añadir un lecho de catalizador de reformado con vapor en la parte inferior de la vasija del reactor de la oxidación parcial en fase gaseosa. Esta combinación de oxidación parcial en fase gaseosa y reformado con vapor se denomina reformado autotérmico. El calor necesario para el reformado con vapor se proporciona in situ a partir del calor en exceso generado por las reacciones de oxidación parcial en fase gaseosa.

45 El reformado autotérmico puede ser sustancialmente más compacto que el reformado con vapor, debido a que no se usan hornos para proporcionar calor de reacción. Las realizaciones de reformado autotérmico actualmente bajo desarrollo para vehículos con celdas de combustible alimentadas por gasolina hacen uso de una etapa de oxidación parcial catalítica, que puede impartir una compacidad incluso mayor al procedimiento de reformado autotérmico. La eficiencia térmica de los reactores de reformado autotérmico está generalmente en el intervalo de 90%. Mientras que el reformado autotérmico basado en la oxidación parcial catalítica puede tener una productividad elevada (velocidad espacial horaria del gas del orden de 10^4 como equivalente de C_1), el reformado autotérmico basado en la oxidación parcial convencional tiene una velocidad espacial muy similar a la del reformado con vapor (alrededor de 10^3h^{-1}). Sin embargo, el reformado autotérmico requiere una fuente de oxígeno. En el caso del vehículo de celda de combustible, este oxígeno se proporciona típicamente como aire a baja presión, lo que da como resultado un gas de síntesis de baja presión, diluido en nitrógeno, mientras que, en realizaciones de refinería o químicas, este oxígeno se proporciona típicamente como O_2 puro, y el coste de la separación del aire puede ser mayor que el coste del procedimiento de reformado autotérmico.

Las patentes U.S. n^{os} 4.200.682, 4.240.805, 4.293.315, 4.642.272 y 4.816.353), de Sederquist, enseñan un procedimiento de reformado con vapor en el que el calor del reformado es proporcionado en el lecho mediante la alternancia entre etapas de combustión y de reformado de un ciclo. Como se describe por Sederquist, la elevada calidad de recuperación del calor en el lecho de reformado da como resultado una eficiencia teórica de alrededor de 97%. Sin embargo, los ejemplos y proyecciones comerciales en estas patentes describen un procedimiento que opera a una productividad muy baja, con velocidades espaciales de alrededor de 95 h⁻¹ (como equiv. de C₁). Además, este procedimiento requiere un compresor para comprimir el gas de síntesis producido hasta presiones útiles. De este modo, existe la necesidad de un procedimiento de producción de gas de síntesis que opere con eficiencia y productividad elevadas, sin los problemas de grandes hornos, la separación del aire (O₂) o los compresores de gas de síntesis.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento muy eficiente y muy productivo para producir gas de síntesis en una operación cíclica de lecho empaquetado. La etapa de reformado implica precalentar una primera zona hasta una temperatura en el intervalo de alrededor de 700°C a 2000°C, y después introducir una alimentación que contiene hidrocarburo a 20°C hasta 600°C, junto con vapor y opcionalmente CO₂ a la entrada de la primera zona. Con la introducción de los agentes reaccionantes, el hidrocarburo se reforma en gas de síntesis sobre un catalizador en la primera zona. El gas de síntesis se hace pasar entonces desde la primera zona a una segunda zona, en la que el gas se enfría hasta una temperatura próxima a la temperatura de entrada de la alimentación de hidrocarburo. El gas de síntesis se recupera a medida que abandona la entrada de la segunda zona.

La etapa de regeneración comienza cuando se introduce un gas en la entrada de la segunda zona. Este gas se calienta por el gas almacenado de la segunda zona hasta la temperatura elevada de la zona, y devuelve el calor a la primera zona. Finalmente, se quema un gas que contiene oxígeno y un combustible próximos a la interfaz de las dos zonas, produciendo un gas de escape caliente que viaja a través de la primera zona, recalentando de ese modo esa zona hasta una temperatura suficientemente elevada para reformar la alimentación. Una vez que la regeneración de calor está terminada, el ciclo se completa y comienza nuevamente el reformado.

Una ventaja de la presente invención es la capacidad para operar la etapa de reformado a una presión mayor que la etapa de regeneración, creando así una modulación de la presión, y produciendo un gas de síntesis de alta presión.

A fin hacer este proceso incluso más eficiente, el gas de entrada se puede someter a intercambio de calor con los productos que salen y el gas de escape.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las FIGS. 1(a) y 1(b) son ilustraciones en forma de diagrama que muestran el esquema básico de dos ciclos según una realización de la invención.

La FIG. 2 es una ilustración en forma de diagrama que muestra un esquema de dos ciclos con intercambio de calor de los gases según una realización de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los métodos generales de formación de gas de síntesis, tales como la oxidación parcial catalítica, el reformado autotérmico y el reformado con vapor, son bien conocidos en la técnica. En la presente invención, se presenta un nuevo método para obtener gas de síntesis usando química de reformado con vapor en una operación cíclica de lecho empaquetado. De este modo, una etapa del ciclo incluye la combustión en el lecho para elevar la temperatura hasta un nivel elevado, y una segunda etapa reforma el hidrocarburo con vapor y opcionalmente CO₂, usando el calor almacenado en el lecho.

La Figura 1 detalla una realización del procedimiento para el reformado con modulación de presión. El esquema se describe en términos del uso de dos zonas, una primera zona, o zona de reformado (1), denominada un reformador de lecho con modulación, y una segunda zona, o zona de recuperación, denominada un recuperador de calor de gas de síntesis (7). Sin embargo, este procedimiento se puede llevar a cabo de forma suficiente en un solo lecho que contiene dos zonas distintas, una zona de reformado y una zona de recuperación. Los lechos de ambas zonas incluirán material de empaquetamiento, mientras que el lecho de reformado de la zona de reformado (1) incluirá un catalizador para el reformado con vapor, y opcionalmente combustión.

La Figura 1(a) ilustra la etapa de reformado de la presente invención. Al comienzo del ciclo, la zona de reformado (1) está a una temperatura elevada, y la zona de recuperación (7) está a una temperatura menor que la zona de reformado. La alimentación que contiene hidrocarburo (15) se introduce a una temperatura en el intervalo entre alrededor de 20°C y 600°C, y preferiblemente entre alrededor de 250°C y 450°C, a un primer extremo (3) de la zona de reformado (1), junto con vapor y opcionalmente CO₂. Este vapor recoge calor del lecho y se convierte sobre el catalizador en calor hacia el gas de síntesis. A medida que transcurre esta etapa, se crea un perfil de temperatura (23) basado en las propiedades de transferencia de calor del sistema. A las condiciones escogidas apropiadamente, este perfil está relativamente bien definido, y se moverá a lo largo de la zona de reformado (1) a medida que

transcurre la etapa.

El gas de síntesis sale del lecho de reformado de la zona de reformado (1) a través de un segundo extremo (5) a una temperatura elevada, y pasa a través de la zona de recuperación (7), entrando a través de un primer extremo (11) y saliendo en un segundo extremo (9). La zona de recuperación (7) está inicialmente a una temperatura menor que la zona de reformado (1). A medida que el gas de síntesis pasa a través de la zona de recuperación (7), el gas de síntesis se enfría hasta la temperatura de la zona sustancialmente en el segundo extremo (9), que es aproximadamente la misma temperatura de la alimentación que contiene hidrocarburo, en el intervalo de alrededor de 20°C a 600°C. A medida que el gas de síntesis se enfría en la zona de recuperación (7), se crea un perfil de temperatura (24) y se mueve a través de la zona de recuperación (7) durante esta etapa. En una realización de la presente invención, la primera etapa del ciclo termina cuando empieza a producirse una caída repentina de la temperatura en un segundo extremo (9) de la zona de recuperación (7).

En el punto entre las etapas, el gradiente de temperatura se ha movido sustancialmente a lo largo de la zona de reformado (1) y a la zona de recuperación (7). Las zonas se dimensionan de manera que los gradientes se mueven a lo largo de ambas en un tiempo comparable durante la etapa de reformado anterior. La zona de recuperación (7) está ahora a la temperatura elevada, y la zona de reformado (1) está a una temperatura baja, excepto por el perfil de temperatura que existe próximo a las salidas de las zonas respectivas.

Después de que el gas de síntesis (17) se recoge en el segundo extremo (9) de la zona de recuperación (7), comienza la etapa de regeneración. En una realización, la etapa de regeneración transcurre en dos subetapas. En primer lugar, se introduce un gas no combustible (19) en el segundo extremo (9) de la zona de recuperación (7) en la dirección del flujo opuesta al flujo de reformado. La temperatura de entrada de este gas determinará la temperatura de la zona de recuperación sustancialmente en el segundo extremo (9) en el extremo de esta etapa. De este modo, será igual o sustancialmente igual a la temperatura de salida inicial del gas de síntesis de reformado. El gas no combustible incluye vapor, aire, gas de escape, gas inerte recirculado, corrientes que contienen hidrógeno o hidrocarburos, o cualquier gas que no contenga ni combustible ni oxidante. Este gas (19) se calienta mediante la temperatura ambiente elevada del lecho de la zona de recuperación (7), entra en el segundo extremo de la zona de reformado (5) y lleva este calor a la zona de reformado (1). Nuevamente, se crean perfiles de temperatura (26 y 27) basándose en las condiciones del flujo y del lecho, y estos perfiles se mueven a lo largo de las zonas en la dirección opuesta desde la etapa de reformado para mover esencialmente la entalpía desde la zona de recuperación (7) a la zona de reformado (1). Sin embargo, el calor almacenado en la zona de recuperación(7) deriva sólo del calor sensible de enfriamiento del gas de síntesis, mientras que el calor a sustituir en la zona de reformado (1) incluye tanto el calor sensible de calentamiento de la mezcla de hidrocarburo/vapor y dióxido de carbono opcional (15) y el calor endotérmico del reformado. De este modo, esta primera subetapa eliminará calor de la zona de recuperación (7) antes de que la zona de reformado (1) se llene completamente con calor, y abandonará el gradiente de temperatura (27) sólo parcialmente a lo largo de la zona de reformado (1).

En otra realización, esta primera subetapa se elimina, y la regeneración comienza con la segunda subetapa.

En la segunda subetapa de regeneración, se introducen un gas que contiene oxígeno (19) y un combustible en el segundo extremo de la zona de recuperación (9). Esta mezcla fluye a lo largo de la zona de recuperación (7) y se quema sustancialmente en la interfaz de las dos zonas (13). Es importante que la combustión se produzca o sustancialmente en la interfaz (13), debido a que la zona de recuperación (7) debe estar a una temperatura baja al comienzo de la etapa de reformado, a fin de que capture el calor del gas de síntesis que sale a través del segundo extremo de la zona de reformado (5). De este modo, la combustión que se produce antes del extremo de la zona de recuperación (11) abandonará la sección de la zona a temperaturas elevadas, y será incapaz de llevar a cabo su función durante el reformado. Igualmente, si la combustión comienza en alguna parte en el lecho de reformado (1), el gas entrante enfriará parte de la zona de reformado, abandonando esta sección siendo incapaz de llevar a cabo completamente su función.

En una realización, la localización de la combustión se fija mediante la introducción de uno de los componentes de la combustión, preferiblemente el combustible, en una localización en o sustancialmente en la interfaz de las dos zonas (13), mientras que el otro componente, preferiblemente el gas que contiene oxígeno (19), se introduce en la entrada de la zona de recuperación (7). En otra realización, las corrientes de combustible y de gas que contiene oxígeno (19) se mezclan en el extremo abierto de la zona de recuperación (7) y viajan a través de la zona y se queman en la interfaz de las zonas (13). En esta realización, la localización de la combustión está controlada por una combinación de temperatura, tiempo, dinámica de fluidos y catálisis. El combustible y el oxígeno requieren habitualmente un tiempo de autoignición, dependiente de la temperatura, para arder. El caudal de la mezcla no combustible en la primera subetapa de la regeneración ajustará el perfil de temperatura en la zona de recuperación (7), de manera que la zona no está suficientemente caliente para iniciar la ignición hasta que la mezcla alcanza la interfaz de las zonas.

La presencia del catalizador en la zona de reformado también se puede usar para iniciar la combustión en esa localización, y se puede añadir y diseñar un espacio entre las zonas de reformado y de recuperación para estabilizar adicionalmente el proceso de combustión. En todavía otra realización, la localización de la combustión se fija mediante uso de un diseño mecánico especial de la zona de recuperación. En este diseño, el combustible y el gas que contiene oxígeno viajan en canales separados, lo que evita la combustión hasta que las alimentaciones se

combinan en la interfaz de las zonas (13). En esa localización, los estabilizadores de la llama o el catalizador en la zona de reformado asegurarán que se produzca la combustión. Ambos canales tienen contacto térmico con la mayoría del lecho, aunque se puede producir cierta pérdida de transferencia de calor. Además, las válvulas que controlan el caudal de aire se cierran durante el reformado, y el gas de síntesis usará los mismos canales que el combustible de hidrocarburo compatible.

La combustión del combustible y del gas que contiene oxígeno crea un gas de escape caliente que viaja a lo largo y calienta la zona de reformado (1). El gas de escape sale entonces a través del primer extremo de la zona de reformado (3). La composición de la mezcla de gas que contiene oxígeno/combustible se ajusta en consecuencia para proporcionar la temperatura deseada de la zona de reformado. Cuando el gas de escape caliente alcanza el gradiente de temperatura en el reformador, el gradiente se mueve adicionalmente a lo largo del lecho. La etapa de regeneración termina cuando se empieza a producir una caída repentina de temperatura en el primer extremo de la zona de reformado (3). La temperatura de salida del gas de escape será igual o sustancialmente igual a la temperatura de entrada de la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO₂ funcional del reformado.

En una realización alternativa, la primera subetapa de regeneración, descrita anteriormente, se lleva a cabo después de la segunda subetapa descrita anteriormente. En esta realización, se permite que la combustión se produzca en localizaciones en la zona de recuperación, debido a que el caudal de gas no combustible se usa subsiguientemente para transferir el calor de combustión desde la zona de recuperación a la zona de reformado. En una realización de esta alternativa, la combustión se produce en o sustancialmente en el segundo extremo (9) de la zona de recuperación. También es posible calentar la zona usando una fuente de calor eléctrica, usada en combinación con la etapa de combustión de la regeneración. El uso de esta fuente de calor eléctrica creará un perfil de temperatura más brusco que si la regeneración transcurriese sin la fuente de calor eléctrica.

En la práctica de esta invención, tanto la alimentación de hidrocarburo como el combustible atraviesan los lechos como materiales gaseosos. De este modo, las corrientes de hidrocarburo y de combustible deberían ser materiales gaseosos o se harán rápidamente materiales sustancialmente gaseosos con la primera introducción en los lechos respectivos. El hidrocarburo puede ser cualquier material que sufra reacción de reformado con vapor endotérmica, incluyendo metano, metanol, gases del petróleo, destilados del petróleo y gasolina. El hidrocarburo puede incluir opcionalmente en su composición heteroátomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Además, el hidrocarburo se puede diluir con gases inertes o combustibles no reformables, tales como hidrógeno y monóxido de carbono. El combustible puede incluir cualquiera de estos materiales hidrocarbonados, además de combustibles no reformables, tales como hidrógeno y monóxido de carbono.

Es muy deseable llevar a cabo la invención con una modulación de la presión. Por modulación de la presión se quiere decir operar las dos etapas del ciclo a diferentes presiones. Esto es ventajoso debido a que es costoso comprimir aire hasta una presión elevada, mientras que es deseable tener el gas de síntesis a una presión elevada. De este modo, en una realización preferida, la etapa de reformado se lleva a cabo a presiones mayores que la etapa de regeneración. La modulación de la presión está permitida debido a la gran diferencia de capacidad térmica volumétrica entre el sólido y el gas.

Es particularmente deseable quemar el gas que contiene oxígeno y el combustible a baja presión. De este modo, la primera etapa de regeneración, si se utiliza, se puede llevar a cabo a una tercera presión, que podría ser intermedia entre las presiones de reformado y de combustión.

Las presiones de regeneración preferidas estarán en el intervalo de 1 a 10 atm., y más preferiblemente 1 a 5 atm. Las presiones de reformado preferidas dependen de la aplicación final para el gas de síntesis. Por ejemplo, cuando el gas de síntesis se usa para proporcionar hidrógeno a una celda de combustible, la presión de reformado puede ser 1 a 10 atm., mientras que en el gas de síntesis usado para aplicaciones industriales, tales como síntesis de hidrocarburos o de metanol, las presiones de reformado pueden ser 5 a 50 atm. La aplicación a la producción de hidrógeno muy comprimido puede conducir a presiones de reformado preferidas de 100 atm. o superiores.

La velocidad espacial de un sistema se expresa frecuentemente en una base horaria como el caudal de gas volumétrico estándar de alimentación dividido entre el volumen de lecho catalítico, denominada velocidad espacial horaria gaseosa, o GHSV. La velocidad espacial también se puede definir en términos del componente hidrocarbonado de la alimentación. Cuando se define así, la GHSV para una alimentación de metano sería el caudal de gas volumétrico horario estándar de metano dividido entre el volumen del lecho. Como se usa aquí, la expresión velocidad espacial, abreviada como C₁GHSV, se refiere a la velocidad espacial de cualquier alimentación de hidrocarburo colocada en una base de C₁. Como tal, el caudal de alimentación de hidrocarburo se calcula como un caudal molar de alimentación de carbono, y el caudal volumétrico estándar se calcula como si el carbono fuese una especie gaseosa. Por ejemplo, una alimentación de gasolina que tenga un número medio de carbonos de 7,0 que fluye a un caudal gaseoso de 1.000 NL/h en un lecho de 1,0 l se afirmaría que tiene una velocidad espacial de 7.000. Esta definición se basa en el flujo de alimentación durante la etapa de reformado. Para procedimientos de reformado con vapor, la C₁GHSV es particularmente relevante debido a que aumenta bien con los caudales de producto y con el calor del reformado.

La productividad de un sistema es directamente proporcional a la velocidad espacial. Por lo tanto, es muy deseable

tener un sistema con una elevada velocidad espacial. La productividad media o neta se calcula usando esta velocidad espacial y la fracción del tiempo total del ciclo gastado en la etapa de reformado.

En la práctica de esta invención, la temperatura media del lecho, incluyendo tanto la zona de reformado (1) como la zona de recuperación (7) caerá en temperatura durante el transcurso de la etapa de reformado. Esta caída de temperatura, multiplicada por la capacidad térmica del lecho, es la cantidad de calor liberado por el lecho, y es aproximadamente igual a la cantidad de calor consumido por la reacción de reformado con vapor. Puesto que el calor de reformado del hidrocarburo se fija por la termodinámica, esta caída de temperatura fija esencialmente la cantidad de alimentación del hidrocarburo que se convierte. Si el hidrocarburo se alimenta a un caudal elevado (GHSV elevada), el calor se consume rápidamente y el tiempo del ciclo debe ser corto. Si el hidrocarburo de la alimentación se alimenta a un caudal lento (GHSV baja), el calor se consume lentamente y el tiempo del ciclo es más prolongado.

Matemáticamente, esto es equivalente a decir que:

$$(C_1 GHSV)(\tau_{REFORM}) \propto \frac{(\Delta T_{REGEN-REFORM})(C_{P LECHO})}{\Delta H_{REFORM}}$$

En una realización preferida, la velocidad espacial ($C_1 GHSV$) es preferiblemente mayor que 500, e incluso más preferiblemente mayor que 1000. Estos criterios son suficientes para que el procedimiento sea eficiente y efectivo desde el punto de vista del coste.

la cantidad ($C_1 GHSV \cdot \tau_{REFORM}$) es proporcional al volumen estándar de gas reformado por ciclo por volumen de lecho catalítico. Como tal, el parámetro es análogo a una relación de recambio, y se define aquí como la "relación de recambio de volumen estándar" (SVTR). En una realización preferida de la presente invención, el ciclo se opera a una mayor temperatura durante el reformado. Para esas realizaciones, es particularmente ventajoso que SVTR sea tan grande como sea posible. En la presente invención, SVTR es preferiblemente mayor que 5, y más preferiblemente mayor que 10. Para realizaciones que implican una modulación sustancial de la presión, se prefiere que SVTR sea mayor que 20.

Es deseable tener una temperatura de reformado elevada en la zona de reformado (1), debido a que, a medida que aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la producción de gas de síntesis para la mayoría de los hidrocarburos, reduciendo así la cantidad de vapor y CO_2 opcional que son necesarios para llevar a cabo la reacción hasta su terminación. En una realización preferida, las temperaturas de reformado están en el intervalo de alrededor de $700^\circ C$ a $2000^\circ C$, más preferiblemente en el intervalo de alrededor de $900^\circ C$ a $1600^\circ C$, e incluso más preferiblemente entre alrededor de $1000^\circ C$ y $1400^\circ C$.

En una realización, un mecanismo de control se une al sistema que mide las temperaturas en las zonas. Usando esta información, el mecanismo controlará el cambio de una etapa a la otra. Por ejemplo, cuando las temperaturas próximas al segundo extremo de la zona de reformado (5) alcanzan un nivel predeterminado, el mecanismo de control permite el cambio a la etapa de regeneración. Como alternativa, cuando las temperaturas próximas al primer extremo de la zona de reformado (3) alcanzan un punto establecido basado en la fuga de calor, los mecanismos detectan esto, y termina la regeneración y comienza el reformado. En todavía otra realización, el mecanismo de control podría medir la composición de producto en o sustancialmente en el segundo extremo de la zona de regeneración (9). En esta situación, cuando la composición de gas de síntesis indica un deterioro de la velocidad de reacción de reformado con vapor (por ejemplo, aumento del contenido de hidrocarburo o disminución del gas hidrógeno), el mecanismo de control terminaría la etapa de reformado y comenzaría la etapa de regeneración.

Debido al deseo de reformar a temperaturas elevadas para permitir un sistema con velocidad espacial elevada, es preferible por lo tanto tener temperaturas de entrada de alimentación de hidrocarburo, vapor y CO_2 opcional elevadas. A fin de conservar la eficiencia del sistema, la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO_2 opcional se puede someter a intercambio de calor con los productos del reformado. De forma similar, el producto de gas de escape se puede someter a intercambio de calor con el gas que contiene oxígeno.

La Figura 2 ilustra una realización del procedimiento que emplea intercambio de calor. En esta realización, se usan simultáneamente dos sistemas de lecho de reformado con modulación de presión, de manera que un sistema es reformador, mientras que el otro es regenerador. El uso de múltiples lechos puede proporcionar un flujo continuo de producto reformado a pesar de la operación cíclica de cada lecho. En la Figura 2, un primer lecho (148) está implicado en la etapa de regeneración, mientras que un segundo lecho (149) está implicado en la etapa de reformado. Cada lecho (148 y 149) incluye zonas tanto de reformado como de recuperación. En esta realización, se usan varios conjuntos de válvulas para controlar las diversas corrientes que fluyen hacia y desde los lechos. Un primer conjunto de válvulas (157 y 159) controla el flujo de la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO_2 opcional hacia los lechos, mientras que un segundo conjunto de válvulas (152 y 154) controla el flujo del producto de la etapa de reformado que sale de las zonas de recuperación. El tercer conjunto de válvulas (151 y 153) regula el flujo de gas que contiene oxígeno/combustible y gas no combustible opcional a los lechos, y el cuarto conjunto de válvulas (156 y 158) controla el flujo de gas de escape que sale de la zona de reformado.

En la operación, cuando las válvulas 151, 154, 156, y 159 están abiertas, las válvulas 152, 153, 157, y 158 están cerradas. Con estos estados de las válvulas, el gas que contiene oxígeno (162) y el combustible (161) entran al lecho (148) a través de la válvula 151, mientras que el gas de escape sale del lecho (148) a través de la válvula 156. Concurrentemente, la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO₂ opcional entra en el segundo lecho (149) a través de la válvula 159, mientras que el producto del reformado sale de este lecho (149) a través de la válvula 154. Al final de esta etapa, las válvulas 152, 153, 157 y 158 se abren ahora, y las válvulas 151, 154, 156 y 159 se cierran ahora, y el ciclo se invierte, reformando el primer lecho (148) la alimentación, y regenerando el segundo lecho (149) el calor.

En esta realización, la corriente entrante que contiene oxígeno (162) se somete a un intercambio de calor frente a la corriente saliente de gas de escape (163) vía un intercambiador de calor (168) en contracorriente, y la corriente entrante de alimentación de reformado (165) se somete a un intercambio de calor frente a la corriente saliente de producto reformado (166) vía un intercambiador de calor (169) en contracorriente. El intercambio de calor es posible cuando los productos están en el intervalo de alrededor de 10° a 100°C más calientes que las alimentaciones. El intercambio de calor se produce fuera de las zonas, y se puede controlar basándose en la cantidad de superficie específica del intercambiador de calor.

Hay características importantes del material de empaquetado del lecho que se deben de ajustar para acomodar la velocidad espacial elevada. Estas características están relacionadas con la capacidad de transferencia térmica del empaquetamiento.

Es bien conocido en la técnica que el empaquetamiento del lecho se puede caracterizar por el coeficiente de transferencia térmico (h) y se puede caracterizar por la superficie específica de transferencia de calor (a menudo denominada como área humedecida, a). Las correlaciones de estos parámetros, basándose en las propiedades de gases y sólidos, son bien conocidas. El producto de estos dos parámetros es el coeficiente de transferencia de calor del lecho en una base en volumen de lecho:

Coeficiente de transferencia de calor volumétrico:

$$h_v = \frac{BTU}{(ft^3 \text{ Lecho})(^\circ F)(s)} \text{ o } \frac{kcal}{(L \text{ Lecho})(^\circ C)(s)}$$

Obsérvese que los coeficientes de transferencia de calor son sensibles a una variedad de propiedades del gas, incluyendo caudal y composición. Los coeficientes son típicamente mayores durante el reformado, debido a que el hidrógeno en el gas tiene una conductividad térmica muy elevada. Los coeficientes aumentan típicamente disminuyendo el tamaño característico del empaquetamiento (por tanto, perlas de 1/8" (0,3175 cm) tendrán un h_v mayor que las perlas de 1/2" (1,27 cm)).

El calor de reformado de los hidrocarburos es bien conocido, y se puede expresar en una base de unidades de calor por volumen estándar de hidrocarburo gaseoso. Se ha descubierto que la necesidad de transferencia térmica para este sistema se puede expresar como el producto de calor volumétrico de reformado por la GHSV de la alimentación.

Necesidad de transferencia térmica volumétrica:

$$H = \frac{GHSV \cdot \Delta H_{REF}}{3600 s/h} = \frac{BTU}{(ft^3 \text{ Lecho})(s)} \text{ o } \frac{kcal}{(L \text{ Lecho})(s)}$$

En esta ecuación, GHSV y ΔH_{REF} deben tener unidades idénticas de cantidad de alimentación. De este modo, si las unidades de GHSV son NL/h de C₁ por L de lecho, entonces las unidades de ΔH_{REF} deberían ser como calor o reacción por NL de C₁. Esta ecuación funciona igualmente bien con GHSV definido en otra base. Por ejemplo, si GHSV se calcula como NL/h de hidrocarburo total por L de lecho, entonces ΔH_{REF} se debería expresar como calor o reacción por NL de hidrocarburo total. Calculado como tal, el valor de H no depende de la elección de la base para el cálculo de GHSV.

Además, se descubrió que se puede derivar una temperatura delta de transferencia de calor característica como la relación de necesidad de transferencia de calor volumétrica a coeficiente de transferencia de calor volumétrico.

$$\text{Transferencia de calor característica } \Delta T_{HT} = H/h_v$$

Esta ΔT_{HT} característica describe el balance entre el suministro y la demanda de transferencia térmica. Como se usa aquí, la ΔT_{HT} se calcula usando coeficientes de transferencia de calor basados en condiciones de regeneración típicas. Esta base se usa debido a que las condiciones de regeneración tienen típicamente menores coeficientes de transferencia térmica (debido a la composición), y de este modo representan la condición limitante para el sistema.

La ΔT_{HT} característica es un parámetro de diseño básico para la presente realización. El empaquetamiento o la velocidad espacial se pueden escoger para satisfacer necesidades de ΔT_{HT} características de esta invención.

La operación de la realización preferida con una ΔT_{HT} característica demasiado elevada dará como resultado gradientes de temperatura poco diferenciados y una incapacidad de los lechos de reformado y de recuperación para capturar eficientemente calor. Esto da como resultado una pérdida de eficiencia. La operación de la presente invención no se ve influida negativamente por el diseño para ΔT_{HT} característica muy pequeña. Sin embargo, ΔT_{HT} muy pequeña indica que hay más capacidad de transferencia de calor de la que se necesita, y típicamente tal sistema se podría optimizar mejor usando un tamaño mayor de empaquetamiento y una menor caída de presión resultante.

En la práctica de esta realización, la ΔT_{HT} característica debería estar entre alrededor de 0,1°C y 500°C. Esto representa el intervalo de soluciones operables. Más preferiblemente, la ΔT característica debería estar entre alrededor de 0,5°C y 40°C. Este intervalo ofrece diseños que son más óptimos en términos de caída de presión y eficiencia térmica. Aunque este intervalo parece grande, las aplicaciones de esta tecnología oscilan en tamaño desde sustituciones de baterías hasta refinerías. Estas diferentes aplicaciones pueden muy bien tener determinantes diferentes sobre lo que es óptimo.

Como ejemplo, si un empaquetamiento tiene un coeficiente de transferencia de calor de 10 BTU/ft³s°F, ($1,49 \cdot 10^{-4}$ J/m³.k.s), entonces, dado un calor de reformado de metano de 248 BTU/scf ($0,00666$ J/m³), la C_1GHSV alcanzable a una ΔT_{HT} característica de 40°C sería $\sim 1,5 \times 10^4$ h⁻¹. Dados los materiales de empaquetamiento de lecho que se conocen actualmente en la técnica, incluyendo el empaquetamiento en partículas, y monolitos de espuma y de panal de abeja, la presente invención se puede operar a una eficiencia elevada a una velocidad espacial de hasta alrededor de 100.000 h⁻¹.

El material de empaquetamiento del lecho debe satisfacer varios requisitos importantes. Debe tener la capacidad para alternar repetidamente entre temperaturas altas y bajas, proporcionar una transferencia de calor elevada, tener una baja resistencia al flujo (baja caída de presión), tener una temperatura de operación consistente con las temperaturas más elevadas encontradas durante la regeneración, y tener una resistencia elevada al choque térmico. Además, se prefiere que el material tenga una elevada capacidad calorífica, puesto que esto conducirá a tiempos de ciclo más ventajosos. Adicionalmente, el material de empaquetamiento del lecho debe proporcionar también apoyo suficiente para el catalizador de reformado en el lecho de reformado. Estos requisitos se satisfacen mediante el control de la forma, tamaño y composición de los materiales de empaquetamiento del lecho.

El tamaño y forma del material de empaquetamiento del lecho desempeñan un papel fundamental para la capacidad de transferencia de calor y resistencia al flujo de los lechos. Esto es debido a que la forma y el tamaño del empaquetamiento influyen fuertemente sobre cómo fluye el fluido a través del empaquetamiento, incluyendo, de forma muy importante, el tamaño y turbulencia en las capas límite del fluido que son la resistencia principal a la transferencia de calor, masa y momento entre el fluido y el sólido. Además, el tamaño de los materiales también es importante para la resistencia al choque térmico del lecho, debido a que algunas veces las estructuras más grandes son susceptibles al choque térmico. La forma es importante para la capacidad térmica del lecho a través de su relación con el volumen vacío del lecho. El diseño de formas de empaquetamiento ventajosas es bien conocido en la técnica. Históricamente, el empaquetamiento se ha diseñado para facilitar la transferencia de masa, como en columnas de contacto de gas-líquido, pero esos principios de diseño son igualmente aplicables a la transferencia de calor. Más recientemente, el documento US 6.302.188, incorporado en lo sucesivo como referencia, describe formas ventajosas de empaquetamiento para la aplicación de Oxidante Térmico Regenerativo (RTO), que tiene muchos de los mismos requisitos que la presente invención.

La composición del material de empaquetamiento del lecho es importante para la temperatura de operación y la resistencia a choque térmico. La resistencia a choque térmico es generalmente muy grande para materiales que tienen bajos coeficientes de expansión térmica, debido a que el cambio de tamaño inducido por la temperatura es lo que estresa a un componente cuando las temperaturas están cambiando durante la realización del ciclo. Se han desarrollado materiales cerámicos que son resistentes a las temperaturas de combustión y a choque térmico, particularmente para la aplicación en filtros de escape de motores y oxidantes térmicos regenerativos. Se prefieren materiales de cordierita (silicatos de magnesio y aluminio) por sus coeficientes muy bajos de expansión térmica. Los materiales preferidos de construcción incluyen arcillas de silicato de aluminio, tales como caolín, arcilla de silicato de aluminio mezclada con alúmina, o arcilla de silicato de aluminio y alúmina mezclada con sílice y opcionalmente zeolitas. Otros materiales de construcción candidatos incluyen mullita, alúmina, sílice-alúmina, circonia, y generalmente cualesquiera materiales de óxido inorgánico u otros materiales estables a al menos 1000°C. Los materiales de empaquetamiento del lecho de la zona de regeneración pueden ser los mismos o diferentes de los materiales de empaquetamiento de la zona de reformado.

La configuración de los lechos en las zonas de reformado y de recuperación puede tomar las muchas formas que son conocidas en la técnica. Las configuraciones aceptables incluyen lechos horizontales, lechos verticales, lechos radiales, y lechos coanulares. El empaquetamiento puede tener un diseño monolítico o en partículas. El empaquetamiento en partículas se puede fluidizar durante algunas etapas de la presente invención. En una realización preferida, el empaquetamiento del lecho se mantiene en una disposición fija.

Los catalizadores del reformado adecuados incluyen componentes nobles, de transición y del Grupo VIII, así como Ag, Ce, Cu, La, Mo, Mg, Sn, Ti, Y, y Zn, o sus combinaciones. Como se usa aquí, el término componente se refiere a un metal u óxido metálico del mismo. Los sistemas catalíticos preferidos incluyen Ni, NiO, Rh, Pt, y sus combinaciones. Estos materiales se pueden depositar o revestir sobre, o en, soportes catalíticos bien conocidos en la técnica.

5

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar pero no limitar esta invención.

EJEMPLO 1

El gas de síntesis se produce en un lecho de un reformador con modulación de presión (PSR) de 7,62 cm de diámetro compuesto de dos zonas, una zona de reformado de 8,47 cm de longitud y una zona de recuperación de 4,23 cm de longitud. El material de empaquetamiento del lecho de las zonas comprende monolito de espuma cerámica de 60 ppi (23,6 poros por cm), que tiene una fracción de poros de 80% y una superficie específica de transferencia de calor de 115 cm²/cm³. El tiempo del ciclo es 6 segundos, 3 segundos para la regeneración y 3 segundos para el reformado. El lecho de reformado se precalienta hasta 1300°C introduciendo un gas que contiene oxígeno a 375°C y 2 atm., y quemándolo con 1,86 g de combustible CH₄, que se alimenta a la interfaz de los lechos.

10

Los productos de la combustión incluyen aire sin O₂, H₂O y CO₂. Durante la etapa de reformado, el vapor y CH₄ se alimentan al lecho de reformado a 375°C y 3 atm. El reformado produce H₂, CO, CO₂, H₂O y CH₄. En la Tabla 1 se muestran los resultados de este ejemplo.

15

Tabla 1

g/ciclo	Alimentación de reformado	Producto de reformado	Alimentación de combustión	Producto de combustión
H2O	14,34	6,34	-	4,25
O2	-	-	25,17	17,73
N2	-	-	93,05	92,92
CO2	-	2,46	-	5,18
CH4	6,37	0,11	1,86	-
CO	-	9,32	-	-
H2	-	2,48	-	-

20

EJEMPLO 2

El gas de síntesis se produce en un lecho de PSR de 20 cm de diámetro compuesto de dos zonas, una zona de reformado de 12 cm de longitud y una zona de recuperación de 6 cm de longitud. El material de empaquetamiento del lecho comprende perlas cerámicas esféricas de 1/8" (0,3175 cm) con una fracción hueca de 0,35 y una superficie específica de transferencia de calor de 12,3 cm²/cm³. El tiempo del ciclo es 60 segundos, 30 segundos para la regeneración y 30 segundos para el reformado. El lecho de reformado se precalienta hasta 1200°C haciendo fluir una mezcla de aire y gas de escape a 450°C y 1,5 atm., y quemándola con 56 g de combustible CH₄, que se alimenta a la interfaz de los lechos. Los productos de la combustión incluyen aire sin O₂, H₂O y CO₂. Durante la etapa de reformado, el vapor y CH₄ se alimentan al lecho de reformado a 450°C y 12 atm. El reformado produce H₂, CO, CO₂, y H₂O. En la Tabla 2 se muestran los resultados de este ejemplo.

25

Tabla 2

g/ciclo	Alimentación de reformado	Producto de reformado	Alimentación de combustión	Producto de combustión
H2O	408	184	312	438
O2	-	-	224	1
N2	-	-	2690	2689
CO2	-	56	382	541
CH4	181	4	56	-

30

ES 2 379 068 T3

g/ciclo	Alimentación de reformado	Producto de reformado	Alimentación de combustión	Producto de combustión
CO	-	270	-	-
H2	-	70	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reformado y recalentamiento cíclico, que comprende:

(a) reformar un hidrocarburo introduciendo al menos una porción de dicho hidrocarburo junto con vapor y opcionalmente CO₂ a una velocidad espacial horaria gaseosa del flujo de alimentación de hidrocarburo en una base en C₁ (C₁GHSV) de al menos 500 h⁻¹, a través de un primer extremo de la primera zona que contiene materiales de empaquetamiento del lecho y catalizador, en el que la temperatura de entrada de dicho hidrocarburo, vapor y CO₂ opcional está en el intervalo de 20°C a 600°C;

(b) hacer pasar al menos una porción del producto de la etapa (a) a una segunda zona que comprende materiales de empaquetamiento del lecho, y transferir el calor sensible desde el producto a los materiales de empaquetamiento;

(c) eliminar sustancialmente todo el producto de dicha segunda zona;

(d) introducir un gas que contiene oxígeno en un segundo extremo de dicha segunda zona; y

(e) poner en contacto dicho gas que contiene oxígeno con un combustible, y quemar dicho gas y combustible en dichas zonas,

recalentando de ese modo dicha primera zona hasta las temperaturas de reformado para tener una temperatura de reformado elevada en la zona de reformado en el intervalo de 700°C a 2000°C, y creando un gas de escape que sale a través del primer extremo de dicha primera zona,

en el que el procedimiento tiene una transferencia de calor característica ΔT_{HT} en el intervalo de 0,1°C y 500°C, en el que ΔT_{HT} es la relación de necesidad de transferencia de calor volumétrica H a coeficiente de transferencia de calor volumétrico h_v ; en el que H es el producto del calor volumétrico de reformado ΔH_{REF} y la C₁GHSV; y h_v es el coeficiente de transferencia de calor basado en el volumen del lecho,

y en el que tanto C₁GHSV como ΔT_{HT} se calculan usando los volúmenes del lecho combinados de dicha primera y segunda zona.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la combustión de dicho combustible con dicho gas que contiene oxígeno se produce en o sustancialmente en una interfaz entre dichas zonas primera y segunda.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se introduce un gas no combustible en el primer extremo de dicha segunda zona ya sea directamente antes de la etapa (c) o directamente después de la etapa (e) y fluye a lo largo de dicha segunda zona, transfiriendo de ese modo calor desde dicha segunda zona hacia dicha primera zona.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el reformado de un hidrocarburo se lleva a cabo a una presión mayor que la regeneración del calor de dicha primera zona.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en componentes de metal noble, componentes de metal del Grupo VIII, Ag, Ce, Cu, La, Mo, Mg, Sn, Ti, Y, y Zn.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los materiales de empaquetamiento de dicha primera zona o dicha segunda zona, o ambas, están compuestos de un material seleccionado del grupo que consiste en silicatos de magnesio y aluminio, arcillas de silicato de aluminio, mullita, alúmina, sílice-alúmina, circonia, y sus mezclas.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura de entrada del gas que contiene oxígeno está en el intervalo de alrededor de 20°C a 600°C.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO₂ opcional se somete a un intercambio de calor con productos de reformado.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el gas que contiene oxígeno se somete a intercambio de calor frente al gas de escape que sale.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye:

medir la temperatura en o sustancialmente en la interfaz entre dichas zonas primera y segunda, y, al alcanzar una primera temperatura predeterminada, el gas que contiene oxígeno se introduce en dicha segunda zona; y

medir la temperatura en o sustancialmente en el primer extremo de dicha primera zona, y, al alcanzar una segunda temperatura predeterminada, la alimentación de hidrocarburo, vapor y CO₂ opcional se introduce en dicho primer extremo de dicha primera zona.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye:

ES 2 379 068 T3

medir la composición del producto del reformado en la etapa (c), y, al alcanzar una composición predeterminada, se concluyen las etapas (a, b, c); y

medir la temperatura en o sustancialmente en el primer extremo de dicha primera zona, y, al alcanzar una segunda temperatura predeterminada, se comienzan las etapas de reformado y recuperación (a, b, c).

Reformado

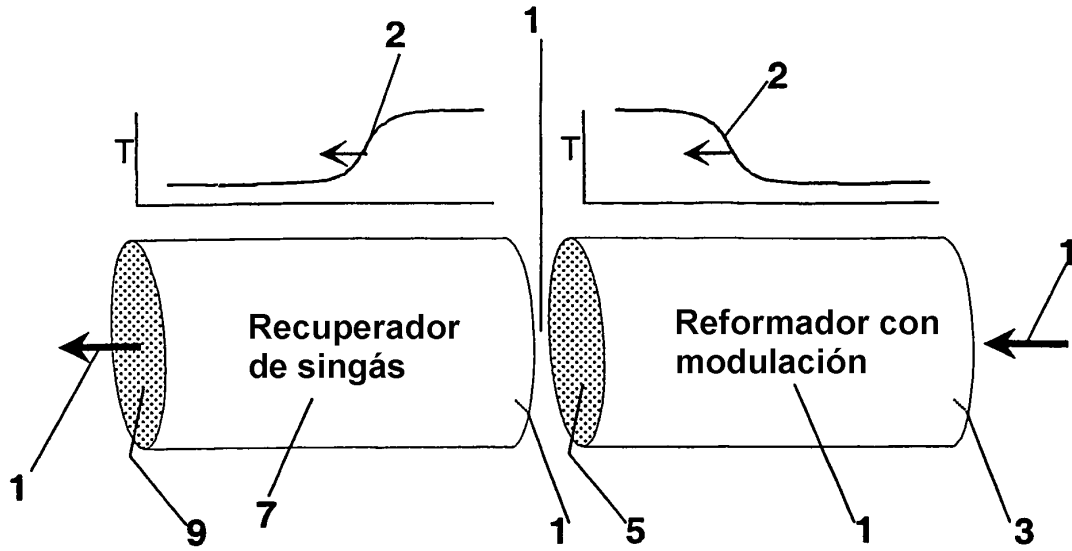


FIG. 1(a)

Regeneración

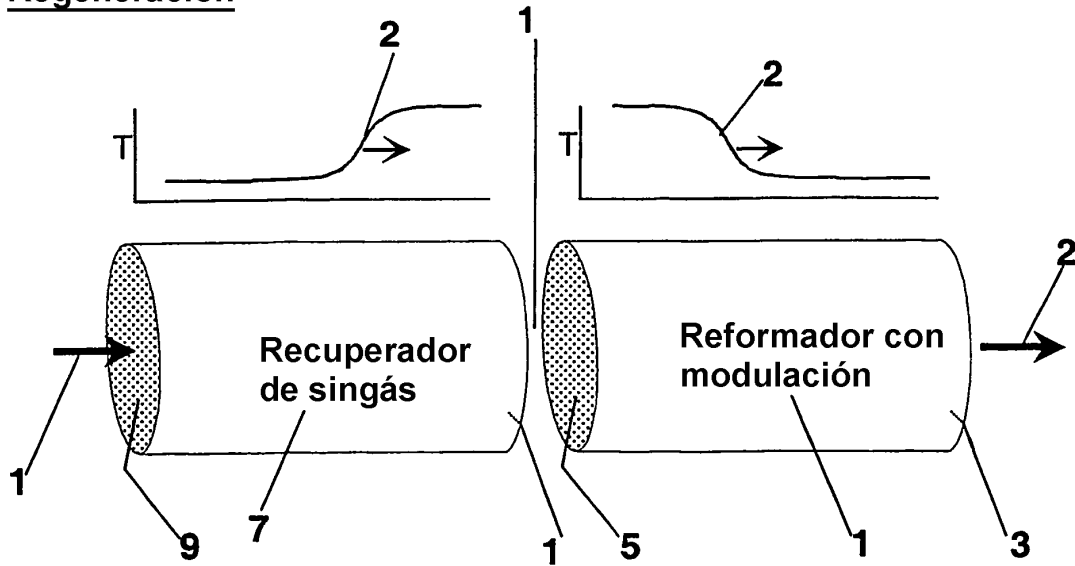


FIG. 1(b)

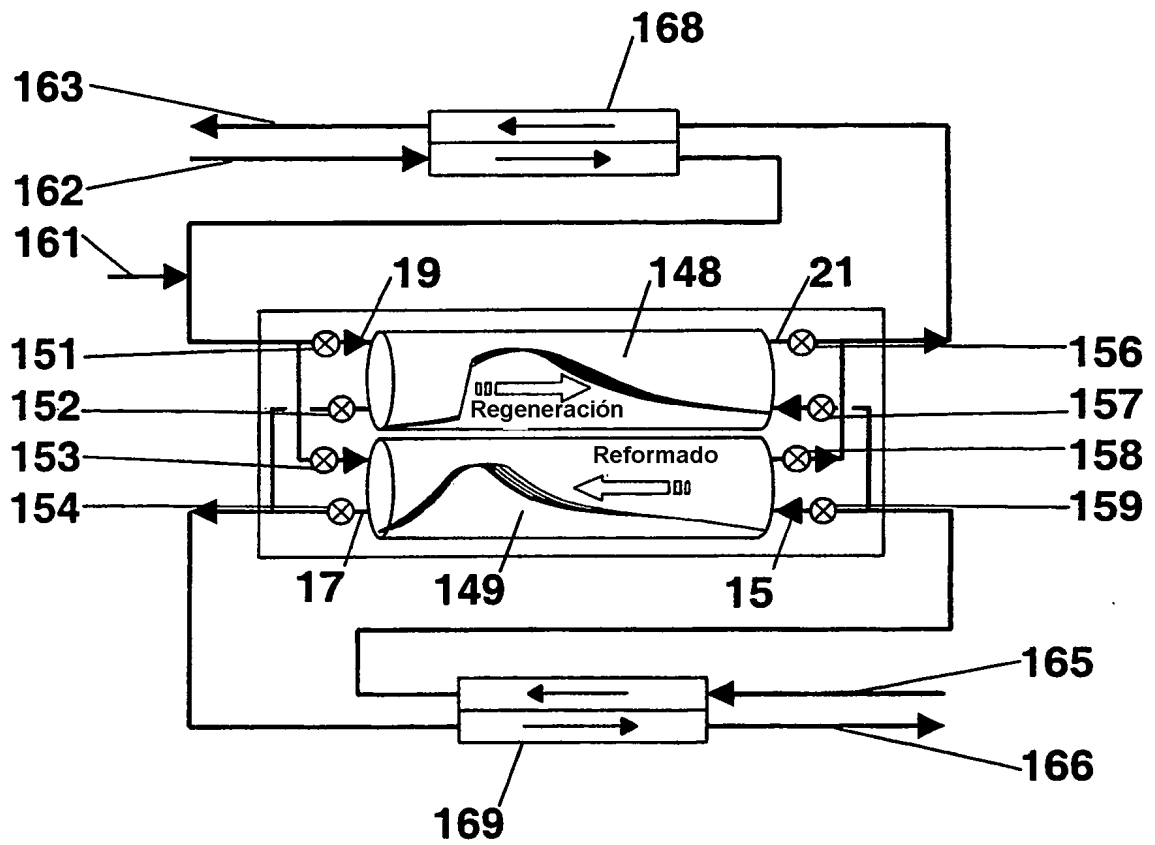


FIG. 2